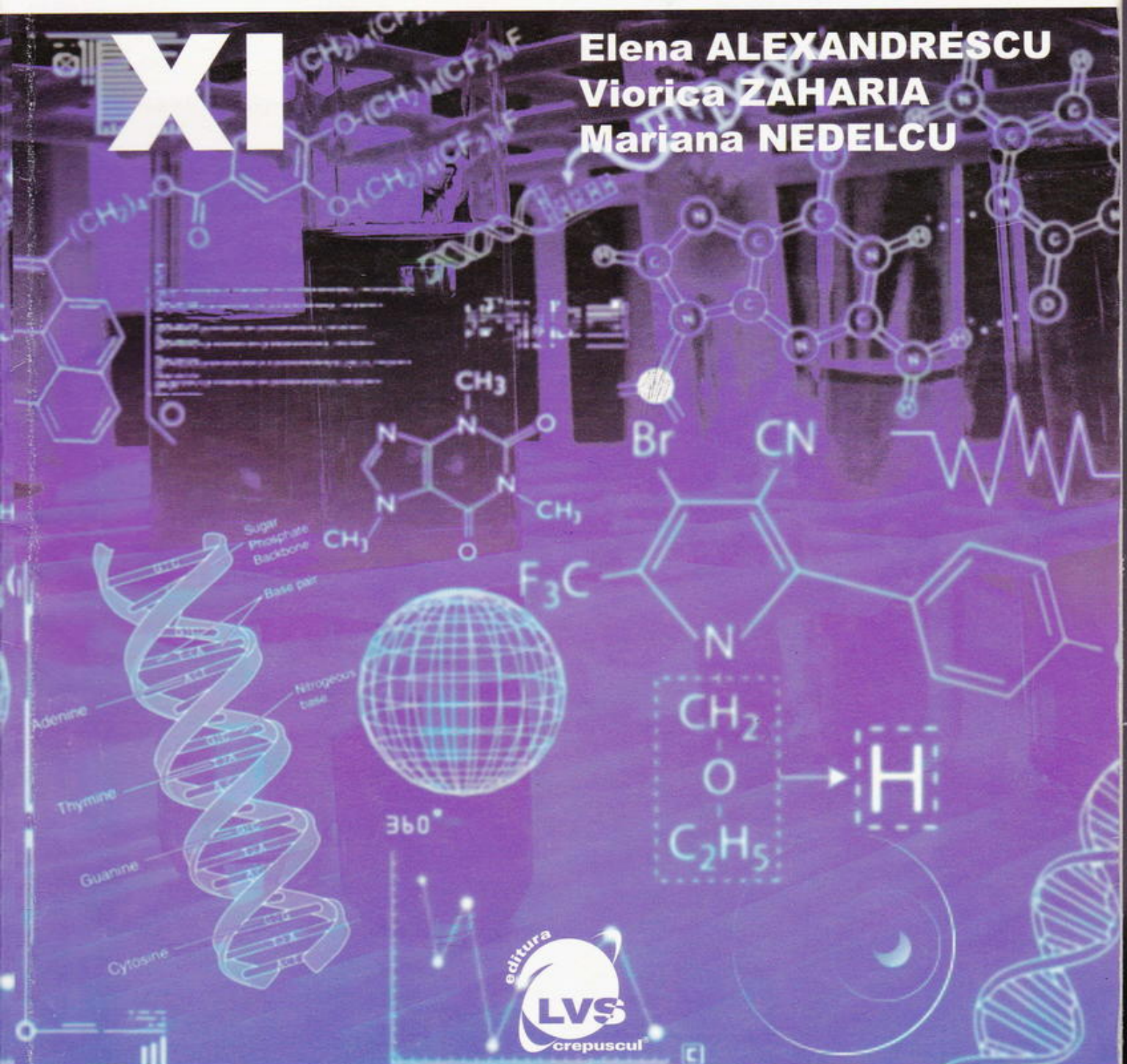
Ministerul Educației și Cercetării

C1

CHIMIE

XI

Elena ALEXANDRESCU
Viorica ZAHARIA
Mariana NEDELCU



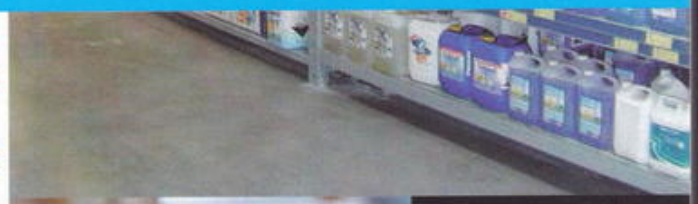
editura LVS crepuscul

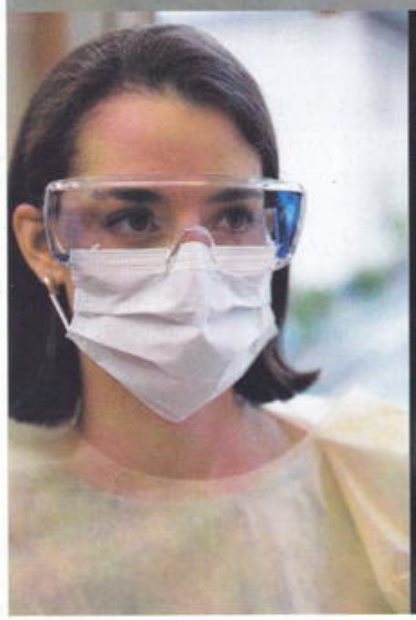
2006

Colecția EDUCAȚIONAL

1

Compuşi organici cu grupe funcţionale simple





1.1. Clasificarea compuşilor organici
1.2. Compuşi halogenaţi
1.3. Alcooli
1.4. Fenoli
1.5. Amine
1.6. Compuşi carbonilici
1.7. Compuşi carboxilici
1.8. Derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici

Competenţe specifice:

- să diferenţiezi compuşii organici cu funcţiuni după grupa funcţională pe care o conţin în moleculă;
- să denumeşti conform IUPAC (Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată) unii compuşi organici cu funcţiuni simple;
- să identifici principalele proprietăţi fizice ale unor compuşi organici cu funcţiuni simple în corelaţie cu structura lor;
- să aplici algoritmii specifici pentru rezolvarea problemelor cantitative;
- să corelezi utilizările unor compuşi organici cu funcţiuni simple cu proprietăţile lor.

1.1. Clasificarea compușilor organici

Moleculele compușilor organici sunt formate din catene de atomi de carbon de care se leagă atomi ai celorlalte elemente organogene, dintre care cele mai importante sunt: hidrogenul, oxigenul, azotul, sulful, halogenii.

Substanțele organice ale căror molecule sunt formate numai din atomi de carbon și de hidrogen se numesc **hidrocarburi**.

Substanțele organice ale căror molecule conțin o anumită grupă funcțională sau anumite grupe funcționale alcătuiesc o clasă de **compuși organici cu funcțiuni.**

Un atom sau o grupă de atomi care imprimă substanțelor din molecula cărora fac parte proprietăți specifice reprezintă o **grupă funcțională**. De exemplu, sunt grupe funcționale: grupa hidroxil (—OH), grupa amino (—NH_2), grupa carboxil (—COOH), atomul de clor (—Cl).

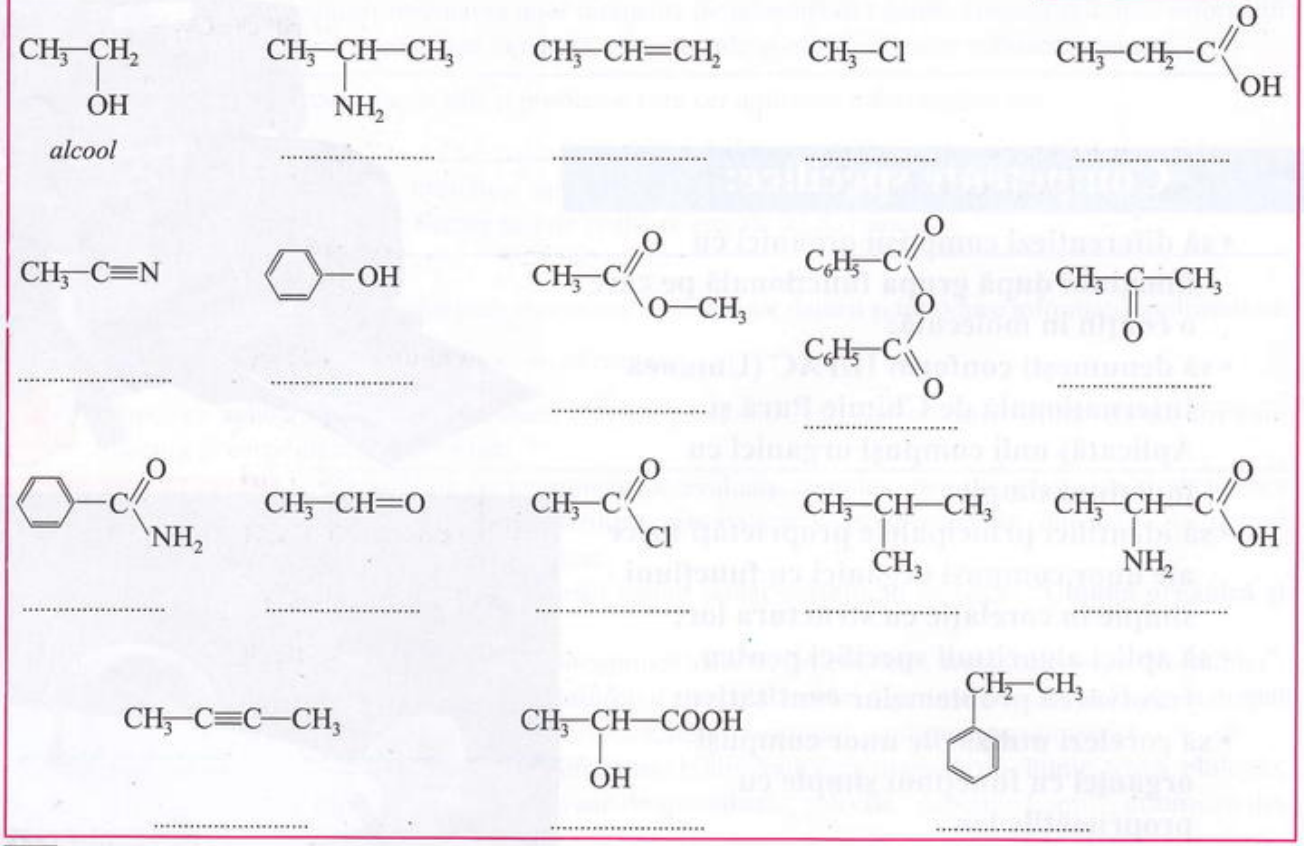
Compușii organici care conțin în moleculă o singură grupă funcțională sau mai multe grupe funcționale identice se numesc **compuși organici cu funcțiuni simple**.

Compușii organici care conțin în moleculă două sau mai multe grupe funcționale diferite se numesc **compuși organici cu funcțiuni mixte.**

În schema 1.1.1. este prezentată o clasificare a celor mai importanți compuși organici.

Analizați schema 1.1.1. și formulele plane ale compușilor organici din schema 1.1.2. și scrieți sub fiecare denumirea clasei de compuși organici din care face parte.

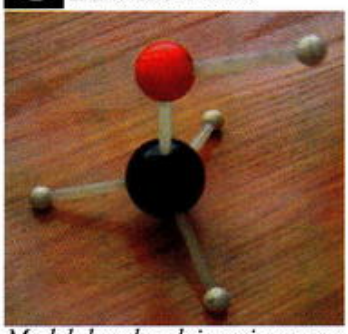
Schema 1.1.2.



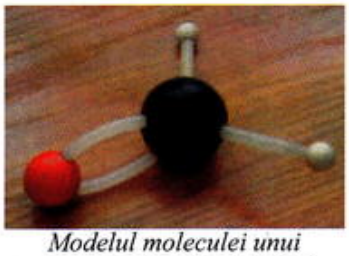
Schema 1.1.1.

Compuşi organici

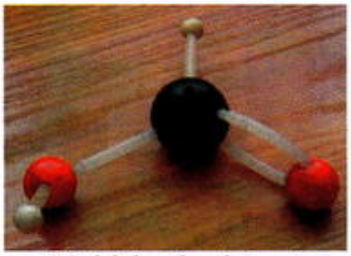
- **Hidrocarburi**
  - **saturate**
    - **n-alcani** C_nH_{2n+2}
    - **izoalcani** C_nH_{2n+2}
    - **cicloalcani** C_nH_{2n}
  - **nesaturate**
    - **alchene** C_nH_{2n}
    - **alcadiene** C_nH_{2n-2}
    - **alchine** C_nH_{2n-2}
  - **aromatice**
    - **mononucleare**
    - **polinucleare**
- **Compuşi organici cu funcţiuni simple**
  - **compuşi halogenaţi** R—X (X = F, Cl, Br, I)
  - **alcooli** R—OH
  - **fenoli** Ar—OH
  - **amine** $R—NH_2$
  - **compuşi carbonilici**
    - **aldehide** R—CH=O
    - **cetone** $R—\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}—R$
  - **compuşi carboxilici** R—COOH
  - **derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici**
    - **esteri** R—COO—R'
    - **halogenuri acide** R—COX
    - **anhidride** $(RCO)_2O$
    - **amide** $R—CONH_2$
    - **nitrili** R—C≡N
- **Compuşi organici cu funcţiuni mixte**
  - **aminoacizi** $R—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH$
  - **hidroxiacizi** $R—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—COOH$
  - **zaharide**
    - **aldoze** $\begin{array}{l} CH=O \\ | \\ (CHOH)_n \\ | \\ CH_2OH \end{array}$
    - **cetoze** $\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ C=O \\ | \\ (CHOH)_n \\ | \\ CH_2OH \end{array}$



Modelul moleculei unui compus organic cu grupă funcțională monovalentă și NE=0.



Modelul moleculei unui compus organic cu grupă funcțională divalentă și NE=1.



Modelul moleculei unui compus organic cu grupă funcțională trivalentă și NE=1.

După numărul de covalențe ale atomului de carbon care sunt implicate în formarea unei grupe funcționale, grupele funcționale pot fi:

- monovalente, de exemplu: grupa hidroxil (—OH);
- divalente, de exemplu: grupa carbonil ($\rangle C{=}O$);
- trivalente, de exemplu: grupa carboxil ($-C(=O)-OH$).

În subcapitolele următoare, sunt caracterizate succint cele mai importante clase de compuși organici cu grupe funcționale simple.

O noțiune chimică importantă pentru determinarea structurii unui compus organic este **nesaturarea echivalentă** (NE). Se calculează după relația:

$$NE = \frac{2+\sum a(n-2)}{2}$$

unde a este numărul de atomi ai unui element aflați într-o moleculă de compus organic și n este valența elementului.

Valoarea nesaturării echivalente oferă primele indicații despre structura substanței organice analizate.

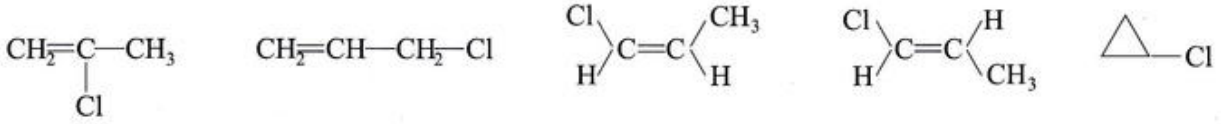
Dacă:

- NE=0, substanța conține numai legături σ și are catenă aciclică;
- NE=x (x=1, 2, 3 etc.) substanța poate conține x legături π sau x cicluri sau y legături π și x-y cicluri.

De exemplu, nesaturarea echivalentă a compusului organic cu formula moleculară C_3H_5Cl este:

$$NE = \frac{2+3(4-2)+5(1-2)+1(1-2)}{2} = 1$$

Compusul organic poate conține o legătură π sau un ciclu saturat și poate avea una dintre următoarele structuri:



Aplicații

1. Caracterizați fiecare hidrocarbură prezentată mai jos indicând: clasa de hidrocarburi din care face parte, nesaturarea echivalentă (NE) și denumirea. Urmăriți modelul dat.

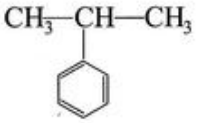
a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ hidrocarbură saturată, n-alcan, NE=0, n-pentan

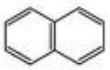
b) $CH_3-CH(CH_3)-CH=CH_2$ .....

c) $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$ .....

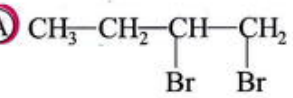
d) $CH_3-C(CH_3)(CH_3)-CH_2-CH_3$ .....

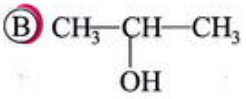
e) $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$ .....

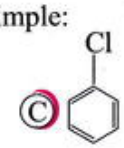
f)  .....

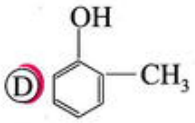
g)  .....

2. Se consideră următorii compuși organici cu grupe funcționale simple:

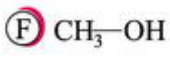
A) 

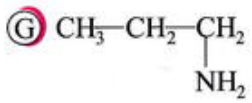
B) 

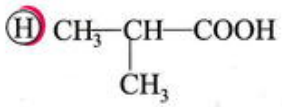
C) 

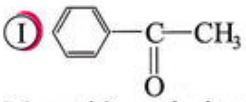
D) 

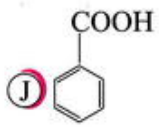
E)

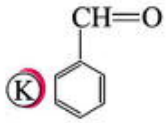
F) 

G) 

H) 

I) 

J) 

K) 

Marcați în același mod (de exemplu, subliniați cu aceeași culoare) compușii organici care fac parte din aceeași clasă.

3. Un compus monobromurat X conține: 40,81% C, 4,76% H și 54,42% Br. Alegeți variantele corecte referitoare la compusul organic X.

a) Formula moleculară a compusului X este:

A) $C_6H_{11}Br$; B) C_5H_7Br; C) C_5H_9Br; D) $C_5H_{10}Br_2$.

b) Nesaturarea echivalentă a compusului X este:

A) 0; B) 1; C) 2; D) 3.

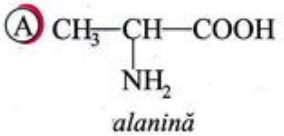
c) Compusul X poate avea o catenă:

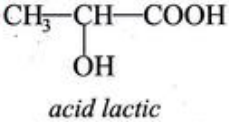
A) aciclică cu două legături duble;
B) aciclică cu o legătură triplă;
C) ciclică cu o legătură dublă;
D) ciclică cu două legături duble.

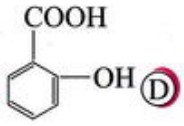
4. Pentru o hidrocarbură X cu NE=2, raportul dintre masa atomilor de carbon și masa atomilor de hidrogen dintr-o moleculă este 7,2. Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la hidrocarbura X.

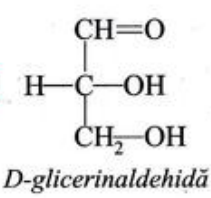
a) Are formula moleculară C_6H_{10}.
b) Poate avea în moleculă una sau două legături π.
c) Un mol de hidrocarbură X adiționează unul sau doi moli de Br_2.
d) Este o hidrocarbură saturată.
e) Nu poate avea decât o catenă aciclică.
f) Hidrocarbura X poate fi o alcadienă, o alchină sau o cicloalchenă.

5. Pentru fiecare dintre compușii organici de mai jos, indicați clasa de compuși din care face parte și denumiți grupele funcționale recunoscute.

A) 
alanină

B) 
acid lactic

C) 
acid salicilic

D) 
D-gliceralaldehidă

1.2. Compuşi halogenaţi

O primă clasă importantă de compuşi organici cu funcţiuni simple o reprezintă compuşii halogenaţi, numiţi şi derivaţi halogenaţi.

Definiţie

Compuşii organici care conţin în molecula lor, drept grupă funcţională, unul sau mai mulţi atomi de halogen se numesc compuşi halogenaţi.

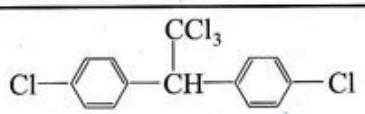
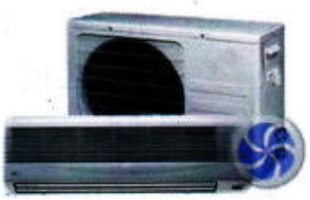
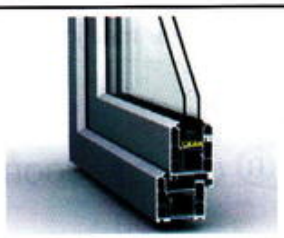
Compuşii halogenaţi provin teoretic din hidrocarburi prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen cu atomi de halogen.

R—H → R—X

X = F, Cl, Br, I

În schema 1.2.1. sunt prezentate formulele plane şi utilizările unor compuşi halogenaţi.

Schema 1.2.1.

$CH_3—Cl$ *clorometan* *(clorură de metil)*	Este un gaz uşor lichefiabil prin comprimare şi este utililzat ca agent de răcire în industria frigului. Este folosit ca agent de metilare în diferite sinteze organice şi ca anestezic local.
CF_2Cl_2 *diclorodifluorometan* *(freon 12, frigen)*	Freonii sunt compuşi fluoroclorurați ai metanului sau ai etanului. Sunt substanţe gazoase, uşor lichefiabile, stabile, netoxice, neinflamabile şi necorozive. Sunt foarte buni agenţi frigorifici şi sunt utilizaţi pe scară largă în tehnica frigului şi ca agenţi de pulverizare. În ultimul timp, s-a constatat că distrugerea stratului de ozon din atmosferă este datorată şi freonilor şi, de aceea, s-a limitat fabricarea şi utilizarea acestor compuşi.
$CHCl_3$ *triclorometan* *(cloroform)*	Este un lichid incolor, mai greu decât apa. Este utilizat ca solvent pentru grăsimi, răşini, sulf etc. Este primul anestezic utilizat în medicină (1848).
CCl_4 *tetraclorometan* *(tetraclorură de carbon)*	Este un lichid necombustibil, stabil faţă de aer, lumină, căldură şi diverşi agenţi chimici. Se foloseşte ca solvent şi la umplerea unor stingătoare de incendii.
$CH_2=CH—Cl$ *cloroetenă* *(clorură de vinil)*	Se utilizează la obţinerea policlorurii de vinil (PVC), masă plastică cu multiple utilizări.
$CF_2=CF_2$ *tetrafluoroetenă*	Formează prin polimerizare o răşină care este foarte rezistentă la temperatură ridicată şi la acţiunea agenţilor chimici, numită teflon.
 *DDT*	Insecticid folosit foarte mult timp.
 *Sistem de răcire*	 *Tâmplărie din PVC*
 Vas de bucătărie placat cu teflon	

Denumire

Recomandările după care se stabilesc denumirile compușilor halogenați țin seama de structurile diferite ale acestora și cuprind mai multe subpuncte.

• Se stabilește denumirea hidrocarburii de la care provine teoretic compusul halogenat.

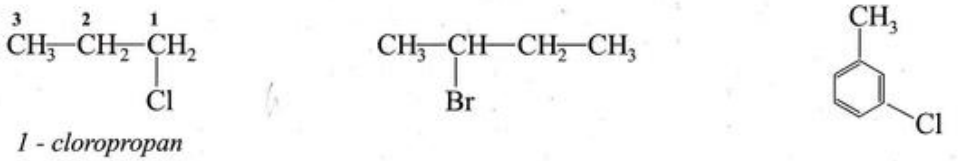
• Se adaugă numele halogenului (fluoro, cloro, bromo, iodo) ca prefix la numele hidrocarburii.

• De la caz la caz, se ține seama și de alte aspecte din convenția IUPAC de denumire a hidrocarburilor.

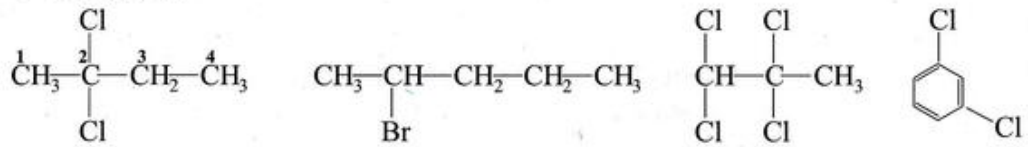
În fiecare dintre secvențele de mai jos, analizați denumirea primului compus halogenat și scrieți sub celelalte formule plane denumirea corespunzătoare. Completați spațiile libere din enunțurile indicate cu cuvintele potrivite.

a)

clorometan

b) 

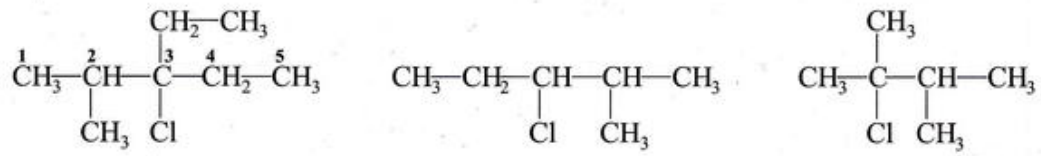
1 - cloropropan

c) 

2,2 - diclorobutan

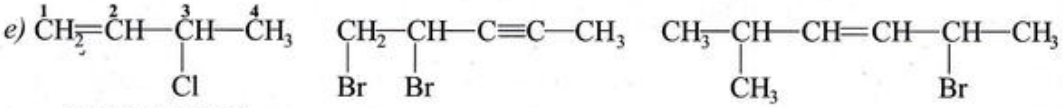
Info plus...

Se indică numărul atomilor de halogen de același fel prin ..... și se alege numerotarea catenei pentru care suma .....

d) 

3-cloro-3-etil-2-metilpentan

Când catena de atomi de carbon este ramificată, radicalii alchil și halogenii sunt citați în ordine ....., iar catena de bază este numerotată .....

e) 

3-cloro-1-butenă

În cazul compușilor halogenați cu catenă nesaturată, legătura multiplă are prioritate față de halogen, primind numărul .....

f)

clorură de metil

În denumirea uzuală, compusul halogenat este considerat o halogenură a restului hidrocarbonat:

halogenură (clorură, ..., ...) + de + numele .....

Clasificare

Compușii halogenați reprezintă o clasă de compuși organici cu structuri foarte diverse. Proprietățile lor depind de natura halogenului, de numărul atomilor de halogen din moleculă, de natura radicalului hidrocarbonat de care se leagă halogenul și chiar de poziția atomilor de halogen în catenă. Toate aceste aspecte structurale reprezintă criterii de clasificare a compușilor halogenați.

Analizați clasificarea compușilor halogenați după diferite criterii cuprinsă în schema 1.2.2. și propuneți câte un exemplu de compus halogenat pentru fiecare caz indicat mai jos.

Schema 1.2.2.

Compuși halogenați R—X

după natura halogenului
- **fluorurați** (ex: CF_4)
- **clorurați** (ex: CH_3Cl)
- **bromurați** (ex: $CH_3—CH_2—Br$)
- **iodurați** (ex: $C_6H_5—I$)

după numărul atomilor de halogen din moleculă
- **monohalogenați** (ex: $CH_3—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H_2$)

  Conțin în moleculă un atom de halogen.
- **polihalogenați** (ex: $CH_3—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H_2$).

  Conțin în moleculă mai mulți atomi de halogen.

după poziția în catenă a atomilor de halogen
- **geminali** (ex: $CH_2=CH—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H—Cl$)

  Atomii de halogen sunt legați de același atom de carbon.
- **vicinali** (ex: $\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H_2—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H_2$)

  Atomii de halogen sunt legați de atomi de carbon vecini.
- **izolați** (ex: $CH_3—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H—CH_2—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H_2$)

  Atomii de halogen sunt legați de atomi de carbon mai depărtați.

după natura radicalului hidrocarbonat
- **alifatici**
  - **saturați** (ex: $CH_3—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H—CH_3$)

    Atomul de halogen este legat de un radical saturat.
  - **nesaturați** (ex: $CH_2=CH—Cl$)

    Atomul de halogen este legat de un radical nesaturat.
- **aromatici** (ex: $C_6H_5—Br$)

  Atomul de halogen este legat de un radical aromatic.

a) compus diclorurat vicinal nesaturat; b) compus dibromurat aromatic;
c) compus diclorurat geminal saturat; d) compus monoiodurat saturat cu NE=1.

Info plus...

Aplicații

1. Se consideră compusul halogenat A cu denumirea 2-clorobutan.

a) Indicați formula plană și formula moleculară a compusului A.

b) Indicați formulele plane și denumirile compușilor clorurați izomeri cu A.

c) Identificați reactanții și condițiile de reacție din următoarele reacții de obținere a compusului A.

n-butan $\xrightarrow[-\ .....]{+\ ..... (.....)}$ 2-clorobutan ; .....

1-butenă $\xrightarrow{+\ .....}$ 2-clorobutan

2-butină $\xrightarrow{+\ ..... (.....)}$ 2-butenă $\xrightarrow{+\ .....}$ 2-clorobutan

2. Se consideră reacția: $CH_3-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{(CCl_4)} A$

a) Scrieți formula plană și denumirea compusului A.

b) Scrieți formulele plane ale compușilor bromurați izomeri cu A și indicați ce fel de izomeri sunt.

c) Calculați masa de compus A obținută prin reținerea cantitativă a propenei în 80g de soluție de Br_2 de concentrație 4%.

3. Prin clorurarea benzenului la lumină se obține hexaclorociclohexanul în care izomerul numit lindan și utilizat ca insecticid se găsește în procent de masă de 13%.

Din fiecare item, alegeți varianta corectă referitoare la lindan.

a) Are formula moleculară:

A) C_6Cl_6; B) $C_6H_6Cl_6$; C) $C_6H_3Cl_3$; D) $C_6H_{12}Cl_6$.

b) Are nesaturarea echivalentă:

A) 4; B) 0; C) 1; D) 3.

c) Are conținutul în clor, procente de masă:

A) 73,19%; B) 26,8%; C) 75%; D) 80%.

d) Masa de benzen necesară obținerii a 145,5 kg lindan este:

A) 30kg; B) 3000g; C) 320kg; D) 300kg.

4. Un compus dibromurat cu NE=1 conține 86,02% brom, procente de masă. Determinați formula moleculară a compusului halogenat și indicați formulele structurale ale izomerilor posibili.

5. În tetraclorura de carbon (CCl_4), covalențele C—Cl sunt orientate tetraedric. În afirmațiile de mai jos referitoare la CCl_4, alegeți variantele corecte și tăiați variantele greșite.

a) Legăturile covalente C—Cl din CCl_4 sunt polare/nepolare, iar molecula de CCl_4 este polară/nepolară.

b) CCl_4 este un lichid solubil/insolubil în apă, care este un bun solvent pentru I_2/NaCl.

Portofoliu

Propuneți experimente prin care să identificați câteva proprietăți fizice ale tetraclorurii de carbon (CCl_4) sau ale cloroformului ($CHCl_3$).

Atenție! Nu inhalați vaporii de CCl_4 sau $CHCl_3$.

Urmăriți: starea de agregare, culoarea, solubilitatea în apă, densitatea față de apă, dacă dizolvă I_2, $CuSO_4$, lacul de unghii etc. Tratați cu o soluție alcoolică de $AgNO_3$, derivații halogenați dau precipitate (halogenuri de argint). Clorura de argint (AgCl) este un precipitat alb. Folosiți acest experiment pentru a pune în evidență clorul din CCl_4 și $CHCl_3$. În același mod, puteți identifica halogenii și din alți compuși halogenați.

Întocmiți un referat în care să prezentați rezultatele acestor experimente și alte informații importante despre substanțele studiate.

1.3. Alcooli

Proprietățile grupei funcționale hidroxil (—OH) sunt influențate de natura restului hidrocarbonat de care se leagă. Din acest motiv, există două clase importante de compuși hidroxilici: alcoolii și fenolii. Fiecare dintre aceștia prezintă proprietăți specifice.

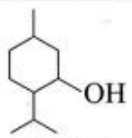
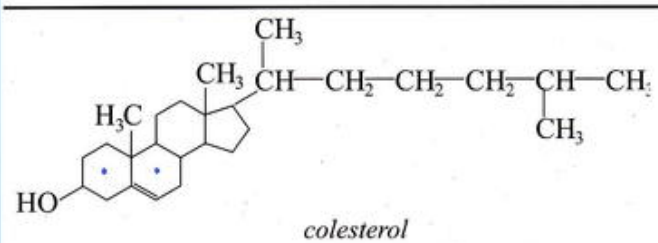
Definiție

Alcoolii sunt compuși organici care conțin în molecula lor grupa hidroxil (—OH) legată de un atom de carbon saturat.

Poliolii conțin în molecula lor mai multe grupe hidroxil legate de atomi de carbon saturați, câte una la un atom de carbon.

În schema 1.3.1. sunt prezentate formulele plane și utilizările unor alcooli.

Schema 1.3.1.

$CH_3—OH$ *metanol* *(alcool metilic)*	Este utilizat ca solvent pentru grăsimi, lacuri și vopsele, uneori drept combustibil, ca materie primă pentru obținerea formaldehidei, a esterilor metilici etc.
$CH_3—CH_2—OH$ *etanol* *(alcool etilic)*	Este utilizat la obținerea băuturilor alcoolice, a spirtului medicinal, a parfumurilor, a tincturilor, ca solvent pentru lacuri și vopsele, ca materie primă în sinteza unor compuși organici (esteri, eteri, etc.).
$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}—CH_3$ *2-propanol* *(alcool izopropilic)*	Este utilizat la curățarea suprafețelor murdare ale aparaturii electronice (imprimante, copiatoare, capete audio și video etc.), ca dezinfectant în medicină.
$\underset{\displaystyle OH}{CH_2}—\underset{\displaystyle OH}{CH}—\underset{\displaystyle OH}{CH_2}$ *1,2,3-propantriol* *(glicerol)*	Este folosită ca dizolvant în cosmetică, în medicină, la fabricarea săpunurilor speciale, a dinamitei, la fabricarea lichidelor antigel, la fabricarea unor rășini sintetice.
 *mentol*	Este principala substanță odorantă din uleiul de mentă. Intră în compoziția unor produse farmaceutice.
 *colesterol*	Este principalul sterol din organismele animale. Dereglarea metabolismului colesterolului poate conduce la boli cardiovasculare grave.

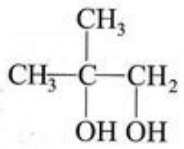
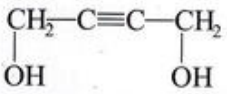
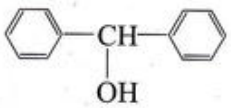
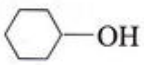
Produse ce conțin mentol

Produse obținute din etanol

Aplicații

1. După natura atomului de carbon de care se leagă grupa hidroxil (—OH), alcoolii se clasifică în:
- alcooli primari (grupa —OH se leagă de un atom de carbon primar): $R—CH_2—OH$;
- alcooli secundari (grupa —OH se leagă de un atom de carbon secundar): $R_2CH—OH$;
- alcooli terțiari (grupa —OH se leagă de un atom de carbon terțiar): $R_3C—OH$.

Analizați informațiile de mai sus și scrieți în spațiul liber din stânga numărului de ordine al fiecărui alcool din coloana A literele corespunzătoare caracteristicilor alcoolului, din coloanele B și C.

A	B	C
.....1) 	a) alcool monohidroxilic aromatic secundar;	m) NE=8;
.....2) 	b) diol saturat, cu o grupă —OH de tip alcool primar și cealaltă de tip alcool terțiar;	n) formula moleculară $C_4H_{10}O_2$;
.....3) 	c) diol nesaturat cu ambele grupe —OH de tip alcool primar;	o) NE=1;
.....4) 	d) alcool monohidroxilic saturat primar;	p) 5,92% O;
.....5) $CH_3—(CH_2)_{16}—CH_2—OH$	e) alcool monohidroxilic saturat terțiar;	r) 37,2% O;
	f) alcool monohidroxilic saturat secundar.	s) formula generală $C_nH_{2n-2}O_2$.

2. Un alcool monohidroxilic saturat cu catenă aciclică A conține 26,66% oxigen. Alcoolul A se poate obține conform schemei de reacții:

$$a \xrightarrow{-H_2\,(t°C)} b \xrightarrow{+H_2O\,(H_2SO_4)} A$$

a) Identificați alcoolul A și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice de mai sus.

b) Scrieți formula plană și denumirea alcoolului B izomer de poziție cu A.

c) Scrieți formula plană a compusului C izomer cu A și B care are punctul de fierbere mai scăzut decât al celor doi alcooli.

d) Determinați masa soluției apoase de alcool A, de concentrație 10%, ce se poate prepara din cantitatea de alcool A obținută din 82L, măsurați la 127°C și 4 atm, de hidrocarbură a, dacă randamentul global al reacțiilor este 80%.

3. Identificați următorii alcooli izomeri despre care se cunosc informațiile:

a) alcoolul A are catenă aciclică liniară și nu se poate obține prin adiția apei la o alchenă;

b) alcoolul B este izomer de poziție cu A;

c) alcoolul C are catenă aciclică ramificată și are grupa —OH legată de un atom de carbon primar;

d) alcoolul D este izomer de catenă cu B și se poate obține prin adiția apei la o alchenă;

e) masa carbonului dintr-un mol de alcool este de trei ori mai mare decât masa oxigenului.

Portofoliu

Alcoolul etilic și glicerina sunt alcooli utilizați la obținerea unor preparate farmaceutice, cum sunt gemoderivatele și tincturile.

Gemoterapia este o metodă de terapie naturistă, care promovează detoxifierea organismului și refacerea țesuturilor afectate de boală cu ajutorul extractelor glicerinice sau gliceroalcoolice obținute din muguri sau din alte țesuturi recoltate de la plantele în creștere.

Aflați mai multe informații despre obținerea și utilizările acestor preparate. Preparați câteva tincturi. Elaborați un referat cu această temă.

1.4. Fenoli

A doua clasă de compuşi hidroxilici o reprezintă fenolii.

Definiţie **Fenolii sunt compuşi hidroxilici care conţin grupa hidroxil (—OH) legată de un atom de carbon dintr-un nucleu aromatic. Formula generală a fenolilor esteAr—OH.**

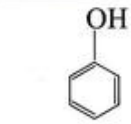
În schema 1.4.1. sunt prezentate formulele plane şi utilizările unor fenoli.

Schema 1.4.1.

Preparate farmaceutice ce conţin fenoli

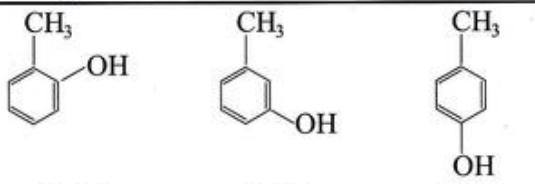
Coloranţi obţinuţi din fenoli

Preparat ce conţine timol



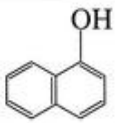
fenol

Este utilizat la obţinerea unor medicamente, a coloranţilor, a novolacului şi a bachelitei, a unor fibre sintetice, a unor ierbicide, a unor soluţii antiseptice.



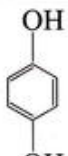
2-metil- -1-benzenol (o-crezol) — *3-metil- -1-benzenol (m-crezol)* — *4-metil- -1-benzenol (p-crezol)*

Creolina este o soluţie cu acţiune dezinfectantă care se obţine prin dizolvarea crezolilor în soluţie de săpun.



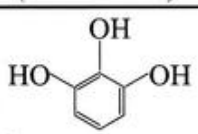
1-naftalenol (α-naftol)

Este utilizat la obţinerea coloranţilor.



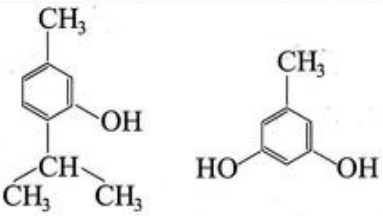
1,4-benzendiol (hidrochinonă)

Este folosită ca revelator în tehnica fotografică.



1,3,5-benzentriol (pirogalol)

Este utilizat la dozarea oxigenului din gaze.



timol — *orcină*

• Timolul se găseşte în uleiul de cimbru şi este un dezinfectant slab.

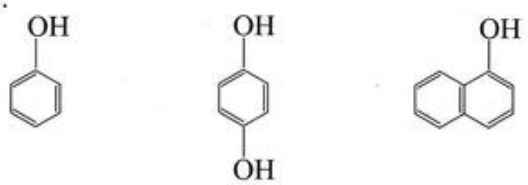
• Orcina se găseşte în unele specii de licheni şi este substanţa de bază a turnesolului, indicator acido - bazic şi colorant cunoscut din evul mediu.

Denumire

Pentru denumirea fenolilor sunt acceptate mai multe variante, indicate prin următoarele reguli:

a) **indici pentru poziţia grupelor hidroxil în molecula arenei + numele arenei + prefix pentru numărul grupelor hidroxil + ol;**

Exemple:

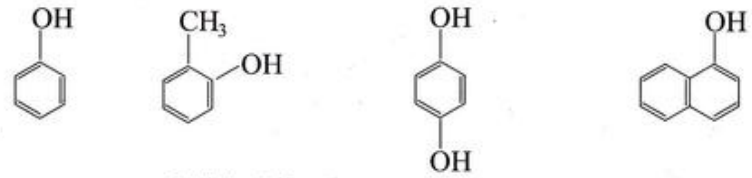


benzenol *1,4-benzendiol* *1-naftalenol*

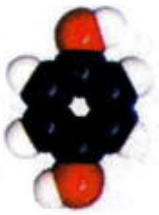
Modelul moleculei de fenol

b) **indici pentru poziţia grupelor hidroxil în molecula arenei + prefix pentru numărul grupelor hidroxil + hidroxi + numele arenei;**

Exemple:



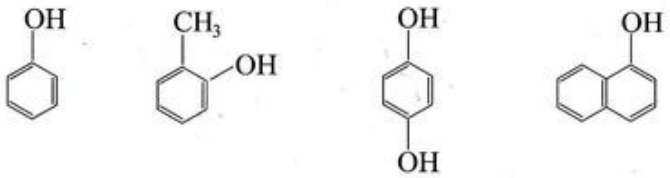
hidroxibenzen *1-hidroxi-2-metilbenzen* *1,4-dihidroxibenzen* *1-hidroxinaftalină*



Modelul moleculei de 1,4-dihidroxibenzen

c) **denumiri comune intrate de mult în uz.**

Exemple:



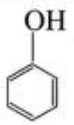
fenol *o-crezol* *hidrochinonă* *α-naftol*

Clasificare

După numărul grupelor hidroxil din moleculă, fenolii se clasifică în:

• **fenoli monohidroxilici** (au în moleculă o singură grupă —OH);

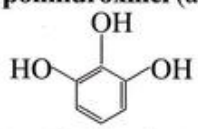
Exemplu:



fenol

• **fenoli polihidroxilici** (au în moleculă două sau mai multe grupe —OH).

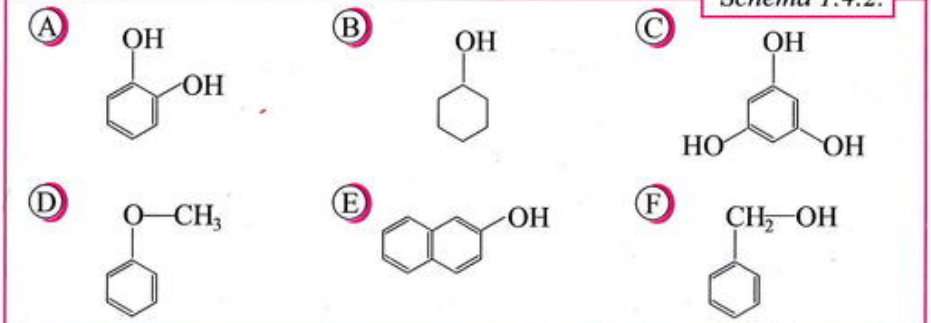
Exemplu:



1,2,3-benzentriol (pirogalol)

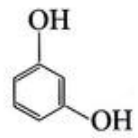
Analizaţi structura compuşilor organici din schema 1.4.2., identificaţi fenolii şi indicaţi tipul lor.

Schema 1.4.2.

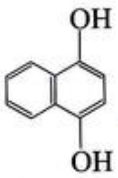


Aplicații

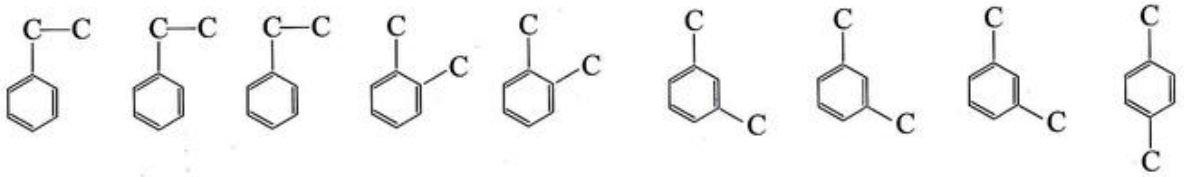
1. Completați spațiile libere, după caz, cu denumirea sau formula plană.

Ⓐ  ..... *(rezorcină)*

Ⓑ *5-metil-1,3-benzendiol (orcină)*

Ⓒ  .....

2. Completați formulele de mai jos, astfel încât să obțineți formulele plane ale fenolilor cu formula moleculară $C_8H_{10}O$.



3. Un fenol monohidroxilic A provenit de la o hidrocarbură aromatică mononucleară cu catenă laterală saturată conține 77,77% carbon. Alegeți varianta corectă din fiecare item.

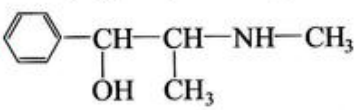
a) Formula moleculară a fenolului A este:
A) $C_8H_{10}O$; B) C_7H_8O; C) C_8H_7O; D) $C_{10}H_8O$.

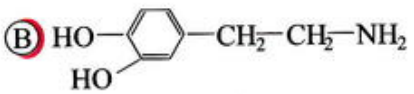
b) Numărul izomerilor cu formula moleculară a fenolului A este:
A) 3; B) 4; C) 5; D) 2.

c) Numărul izomerilor cu formula moleculară a fenolului A care au moleculele asociate prin legături de hidrogen este:
A) 4; B) 5; C) 3; D) 2.

d) Numărul fenolilor cu formula moleculară considerată este.
A) 2; B) 5; C) 1; D) 3.

4. Efedrina (A) și dopamina (B) sunt compuși organici ce intră în compoziția unor medicamente.

Ⓐ 

Ⓑ 

Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii A și B.

a) Sunt compuși organici cu funcțiuni mixte.

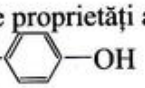
b) În ambii compuși, grupele hidroxil sunt de tip fenol.

c) Grupa hidroxil este de tip alcool secundar în compusul care conține în moleculă doi atomi de carbon secundari.

d) Un amestec echimolecular de A și B care conține $18,066 \cdot 10^{24}$ atomi de oxigen are masa de 3,18 kg.

e) Un amestec de A și B cu masa de 78,9 g, în care cei doi compuși se află în raport molar A : B = 2:3, conține 12,8 g de oxigen.

5. Compusul organic A cu formula plană de mai jos are proprietăți antiseptice.

Ⓐ 

a) Determinați formula moleculară și raportul de masă C : H : O pentru compusul A.

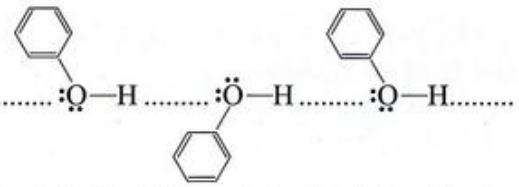
b) Precizați natura grupelor hidroxil din compusul A.

c) Scrieți formulele plane ale compușilor izomeri cu A care au în moleculă două grupe hidroxil de tip alcool primar.

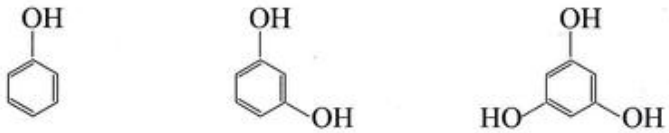
d) Scrieți formulele plane ale compușilor izomeri cu A care au catenă de p-xilen și două grupe hidroxil de tip fenol.

e) Calculați masa de compus A care conține $24,088 \cdot 10^{23}$ atomi de oxigen.

6. În fiecare secvență, analizați informațiile prezentate și completați spațiile libere din enunțuri cu cuvintele potrivite.

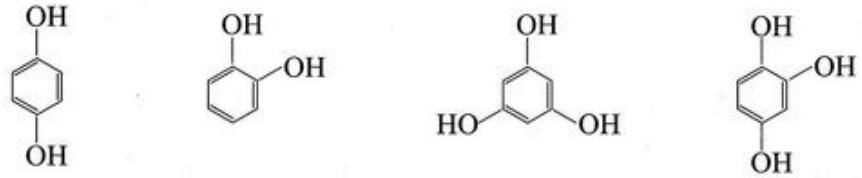
a) 

Moleculele fenolilor sunt asociate între ele prin .....

b) 

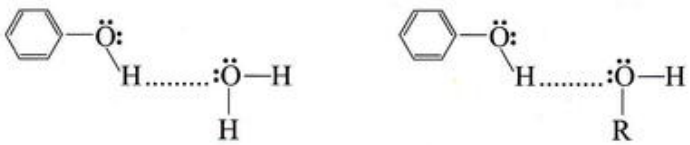
p.t. = +43°C p.t. = +114°C p.t. = +218°C

Punctele de topire ale fenolilor ..... cu creșterea numărului de .....

c) 

p.t. = +169°C p.t. = +104°C p.t. = +218°C p.t. = +140°C

Fenolii care au două grupe hidroxil vecine (poziția orto) au puncte de topire mai ..... decât izomerii lor, deoarece există posibilitatea formării unor ..... intra moleculare, ceea ce conduce la stabilirea unui număr mai ..... de legături de hidrogen intermoleculare.

d) 

Între grupele hidroxil din fenoli și moleculele apei sau grupele hidroxil din alcooli se stabilesc ....

Portofoliu

Reacția de culoare a fenolului cu $FeCl_3$

Propuneți experimente prin care să identificați câteva proprietăți ale fenolului.

Atenție! Fenolul este caustic.

Urmăriți: starea de agregare, culoarea, mirosul, solubilitatea în apă, în alcool și în toluen.

Prin tratarea soluțiilor apoase ale fenolilor cu o soluție de $FeCl_3$ apar colorații caracteristice ca urmare a formării unor fenoxizi cu formula generală ($ArOFeCl_2$). Astfel apar colorațiile: violet pentru fenol și α-naftol, albastru pentru crezoli și hidrochinonă, verde pentru β-naftol etc.

Folosind aceste informații, identificați prezența fenolilor în diferite produse (ulei de cimbru, loțiune antiacneică etc.).

Întocmiți un referat în care să prezentați observațiile reținute din aceste experimente.

1.5. Amine

Multe dintre combinațiile organice naturale sau de sinteză conțin în molecula lor grupa funcțională amino (—NH_2).

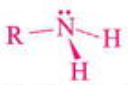
Definiție

Compușii organici care au în molcula lor una sau mai multe grupe amino (—NH_2) se numesc amine.

Aminele provin teoretic din amoniac prin substituirea atomilor de hidrogen cu radicali hidrocarbonați.

amoniac

În schema 1.5.1. sunt prezentate formulele plane, utilizările și importanța unor amine.



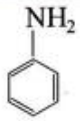
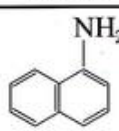
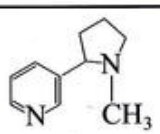
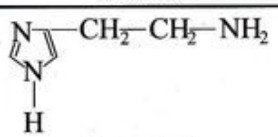
amină primară

amină secundară

amină terțiară

Fire vopsite cu coloranți sintetici obținuți din amine aromatice.

Schema 1.5.1.

$CH_3—NH_2$ *metilamină* $CH_3—CH_2—NH_2$ *etilamină*	Sunt utilizate în sinteza unor medicamente (adrenalină, novocaină etc.).
$CH_3—NH—CH_3$ *dimetilamină*	Este utilizată la obținerea acceleratorilor de vulcanizare.
 *anilină*	Este cea mai utilizată amină. Se folosește la sinteza unor coloranți, a unor medicamente, a acceleratorilor de vulcanizare, a stabilizatorilor pentru pulberea fără fum etc.
 *α-naftilamină*	Este utilizată, în special, la obținerea coloranților.
$CH_2—(CH_2)_2—CH_2$ (NH_2; NH_2) *putresceină* $CH_2—(CH_2)_3—CH_2$ (NH_2; NH_2) *cadaverină*	Sunt produși de degradare a organismelor animale și li se datorează mirosul specific de cadavru.
 *nicotină*	Se găsește în frunzele de tutun și este un excitant al sistemului nervos central și periferic. Reținută în organism din fumul de țigară, determină în timp boli canceroase și cardiovasculare.
 *histamină*	Este responsabilă de apariția stărilor alergice.

Clasificare

Aminele au structuri foarte diferite. Ele diferă prin numărul și natura radicalilor de hidrocarbură sau prin numărul grupelor amino din moleculă. Aceste diferențe structurale reprezintă criterii de clasificare a aminelor.

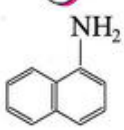
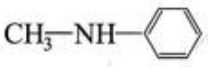
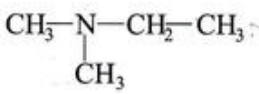
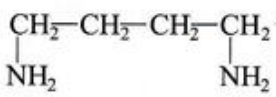
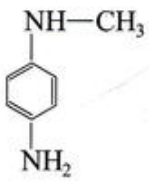
Analizați clasificarea aminelor după diferite criterii cuprinsă în schema 1.5.2. și propuneți câte un exemplu de amină pentru fiecare categorie..

Schema 1.5.2.

Amine

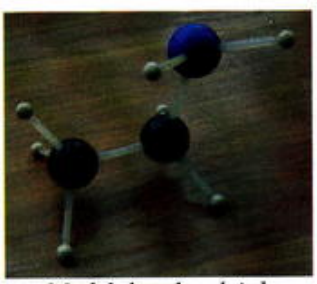
- **după numărul radicalilor organici legați de atomul de azot**
  - **amine primare** (ex: $CH_3—NH_2$)
    De atomul de azot se leagă un singur radical organic.
  - **amine secundare** (ex: $CH_3—NH—CH_3$)
    De atomul de azot se leagă doi radicali organici.
  - **amine terțiare** (ex: $CH_3—N(CH_3)—C_6H_5$)
    De atomul de azot se leagă trei radicali organici.
- **după natura radicalului organic**
  - **amine alifatice** (ex: $CH_3—NH_2$, $CH_3—NH—CH_2—CH_3$)
    Atomul de azot din grupa amino se leagă numai de atomi de carbon saturați.
  - **amine aromatice** (ex: $C_6H_5—NH_2$, $C_6H_5—NH—CH_3$).
    Atomul de azot din grupa amino se leagă de cel puțin un nucleu aromatic.
- **după numărul grupelor amino din moleculă**
  - **monoamine** (ex: $CH_3—CH_2—NH_2$)
    În moleculă se află o singură grupă amino.
  - **poliamine** (ex: $H_2N—C_6H_4—NH_2$)
    În moleculă se află două sau mai multe grupe amino.

Scrieți în spațiul liber din stânga numărului de ordine al fiecărei amine din coloana A litera corespunzătoare caracterizării aminei, din coloana B.

A	B
... 1) 	a) monoamină aromatică secundară;
... 2) 	b) diamină alifatică primară;
... 3) 	c) monoamină aromatică primară;
... 4) 	d) monoamină alifatică terțiară;
... 5) 	e) diamină aromatică cu o grupă amino secundară și o grupă amino primară.
	f) monoamină aromatică terțiară

Denumire

Modelul moleculei de dimetilamină.

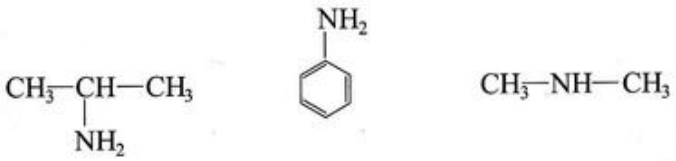


Modelul moleculei de etilamină.

Denumirile aminelor au la bază următoarele două reguli:

a) **numele radicalului sau al radicalilor care se leagă de atomul de azot + amină**

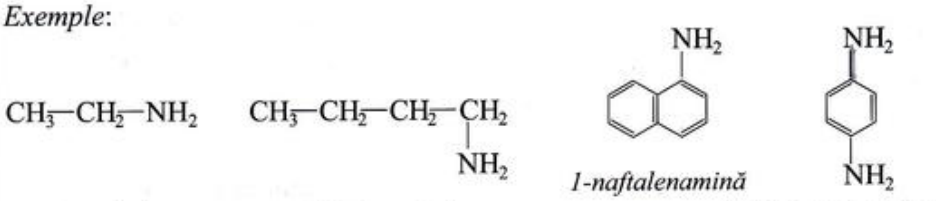
Exemple:



izopropilamină *fenilamină* *dimetilamină*

b) **numele hidrocarburii de bază + amină**

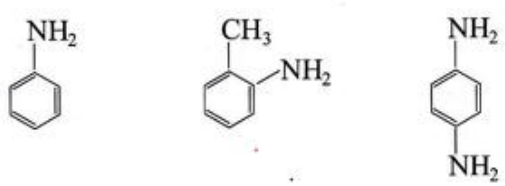
Exemple:



etanamină *1-butanamină* *1-naftalenamină* *1,4-benzendiamină*

Pentru unele amine sunt acceptate şi denumiri mai vechi, mult utilizate.

Exemple:



anilină *o-toluidină* *p-fenilendiamină*

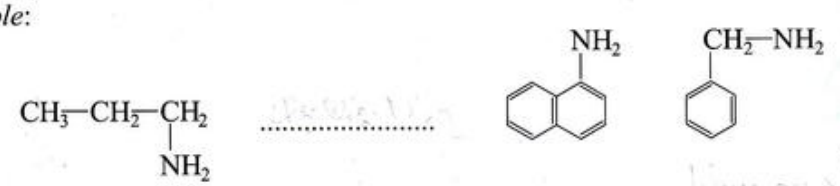
Structurile foarte diferite ale aminelor au impus anumite precizări pentru fiecare categorie de amine.

Analizaţi fiecare regulă de denumire şi exemplul dat şi completaţi spaţiile libere din celelalte exemple, după caz, cu denumirea sau formula plană.

a) Pentru monoaminele primare de tipul R—NH_2 sau Ar—NH_2 sunt recomandate următoarele reguli:

• **numele radicalului alchil (R—) sau aril (Ar—) + amină.**

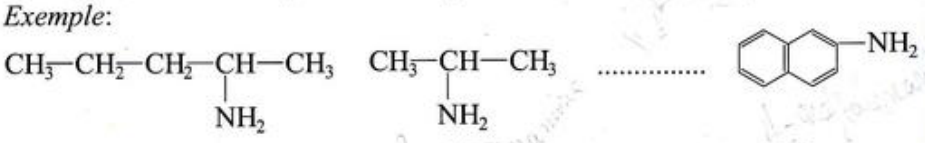
Exemple:



propilamină *etilamina* *1-naftilamină* .....

• **indice de poziţie pentru poziţia grupei amino + numele hidrocarburii de bază (RH sau ArH) + amină**

Exemple:

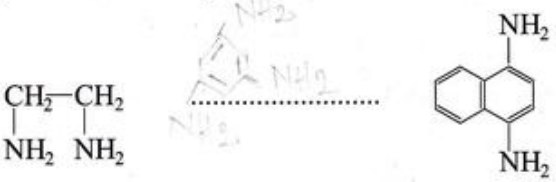


2-pentanamină ..... *benzenamină* .....

b) Pentru diaminele sau poliaminele primare de tipul H_2N—R—NH_2 sau H_2N—Ar—NH_2, este recomandată regula:

indici de poziţie pentru grupele amino + numele hidrocarburii de bază + prefix pentru numărul grupelor amino + amină

Exemple:

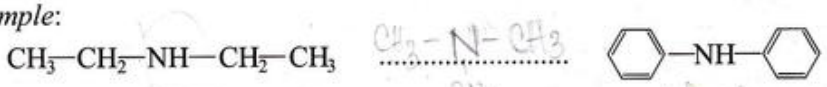


1,2-etandiamină *1,3,5-benzentriamină* .....

c) Pentru aminele secundare şi terţiare care conţin radicali identici, de tipul R—NH—R şi R—N(R)—R sau Ar—NH—AR şi Ar—N(Ar)—Ar, se recomandă următoarea regulă:

prefix pentru numărul radicalilor + numele radicalului (R— sau Ar—) + amină

Exemple:



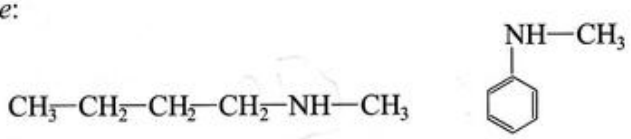
dietilamină *trimetilamină* .....

d) Pentru aminele secundare şi terţiare care conţin radicali diferiţi, ca de exemplu: $R_1—NH—R_2$, $R_1—N(R_2)—R_3$, $Ar_1—NH—Ar_2$, $Ar—N(R_1)—R_1$, se recomandă denumirea lor ca derivaţi N-substituiţi ai unei amine primare, după următoarea regulă:

N + numele radicalului legat de azot + numele aminei primare

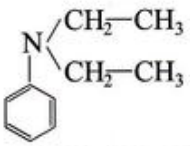
Ca radical al aminei primare se alege radicalul cu structură mai complexă sau, mai explicit, radicalul prioritar în ordinea: radicalul aromatic polinuclear, radicalul aromatic mononuclear, radicalul alifatic cu catena cea mai lungă.

Exemple:



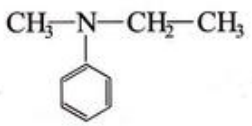
N-metil-butilamină
N-metil-1-butanamină

.....



N,N-dietil-fenilamină
N,N-dietil-benzenamină
N,N-dietil-anilină

N,N-dimetilpropilamină
N,N-dimetil .....



N-etil-N-metil-fenilamină
N-etil-N-metil-benzenamină
N-etil-N-metil-anilină

N-fenil-1-.....
N-fenil-1-naftalenamină

Ştiaţi că...

August Wilhem von Hofmann (1818 - 1892), chimist german, a fost profesor la Colegiul Regal de Chimie din Londra şi la Universitatea din Berlin. A efectuat cercetări fundamentale asupra gudronului de cărbune şi asupra aminelor, contribuind la apariţia şi dezvoltarea industriei de coloranţi sintetici.

Aplicații

*1. Completați spațiile libere din tabelul de mai jos, după caz, cu formula plană, denumirea sau caracterizarea aminei.

Formula plană	Denumirea	Caracterizarea aminei
$CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3$	dietilamină	amină alifatică .....
$(C_6H_5)_3N$	.....	amină ..... aromatică
?	N-fenilbenzilamină	amină secundară .....
$CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{CH_2}}$	.....	diamină .....
$CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_3$	.....	.....

2. Pentru amine se pot indica mai multe formule generale în funcție de particularitățile lor structurale. La determinarea acestora se ține seama de faptul că introducerea unei grupe amino în molecula unei hidrocarburi conduce la mărirea numărului de atomi de hidrogen cu o unitate.

$$-\overset{\vert}{C}-H \longrightarrow -\overset{\vert}{C}-N\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

Se consideră aminele:

Ⓐ CH_3-NH_2 Ⓑ $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{N}}-CH_3$ Ⓒ $CH_3-CH_2-NH-CH_3$

Ⓓ $C_6H_5-NH_2$ Ⓔ $CH_3-C_6H_4-NH-CH_3$ Ⓕ $C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{N}}-CH_2-CH_3$

a) Identificați particularitățile structurale ale aminelor A, B, C și indicați formula generală a seriei de amine din care fac parte aceste amine.

b) Scrieți formula plană și denumirea aminei secundare care face parte din seria aminelor A, B, C și a cărei moleculă este formată din 10 atomi.

c) Identificați particularitățile structurale ale aminelor D, E, F și indicați formula generală a seriei de amine din care fac parte aceste amine.

d) Scrieți formula plană și denumirea aminei terțiare care face parte din seria aminelor D, E, F și pentru care raportul dintre masa atomilor de carbon și suma maselor atomilor de hidrogen și azot din moleculă este egal cu 3,84.

3. Despre patru compuși organici izomeri A, B, C, D se cunosc următoarele informații:

- au formula procentuală: 61,01% C, 23,73% N și 15,25% H și masa moleculară M=59;
- în izomerul D, toți atomii de carbon sunt nulari;
- în izomerul C, un atom de carbon este nular, iar restul sunt primari;
- în izomerul B, grupa funcțională se leagă de un atom de carbon secundar.

Determinați formula moleculară a celor patru izomeri și indicați formule plane și denumirile lor.

4. O monoamină cu NE=4 conține 11,57% N. Alegeți varianta corectă din fiecare item.

a) Formula moleculară a aminei este:

A) $C_{11}H_8N$; B) $C_8H_{10}N_2$; C) $C_8H_{11}N$; D) C_6H_7N.

*b) Numărul de amine aromatice primare cu această formulă moleculară este:

A) 7; B) 14; C) 9; D) 8.

*c) Numărul de amine secundare cu această formulă moleculară este:

A) 5; B) 6; C) 8; D) 10.

* d) Numărul de amine terțiare cu această formulă moleculară este:

A) 0; B) 4, C) 8; D) 1.

5. Analizați punctele de fierbere ale alcoolilor și ale aminelor din tabelul de mai jos și marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte.

Substanța	CH_3—OH	CH_3—NH_2	CH_3—CH_2—OH	CH_3—CH_2—NH_2
p.f. (°C)	+64,7	-6,7	+78,3	+16,8

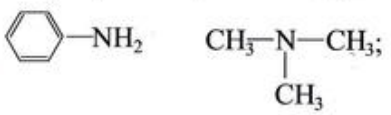
a) Aminele au puncte de fierbere mai scăzute decât ale alcoolilor, deoarece au mase moleculare mai mari.

b) Aminele au puncte de fierbere mai scăzute decât ale alcoolilor, deoarece au moleculele asociate numai prin forțe de dispersie.

c) Aminele au puncte de fierbere mai scăzute decât ale alcoolilor, deoarece legăturile de hidrogen generate de grupele —NH_2 sunt mai slabe decât cele generate de grupele —OH.

d) Legăturile de hidrogen generate de grupele amino (—NH_2) sunt mai slabe decât legăturile de hidrogen generate de grupele hidroxil (—OH), deoarece azotul are electronegativitate mai mică decât oxigenul.

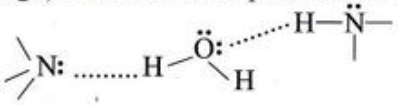
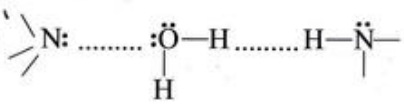
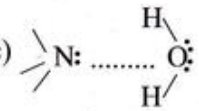
6. În fiecare cuplu, subliniați amina cu punctul de fierbere mai ridicat. Argumentați alegerea făcută.

a)  ; b)

c) $CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3$ $\quad$ $CH_3-CH_2-N(CH_3)-CH_3$

7. Aminele inferioare sunt solubile în apă, pentru că se pot stabili legături de hidrogen între moleculele lor și moleculele apei.

Alegeți varianta care reprezintă corect aceste legături de hidrogen. Tăiați variantele greșite.

a)  b)  c) 

8. Un amestec de benzenamină (A) și 1,4-benzendiamină (B) conține 22,653% N.

a) Calculați raportul molar A : B din amestec.

b) Calculați masa unui amestec de A și B ce conține 0,6 moli.

Portofoliu

Anilină

Anilina are multe utilizări. Informați-vă despre proprietățile și utilizările anilinei. În laborator, verificați câteva dintre aceste proprietăți. Urmăriți: starea de agregare, culoarea, mirosul, solubilitatea în apă, în alcool, în toluen. Stabiliți cu ajutorul indicatorilor acido - bazici sau a hârtiei indicatoare de pH caracterul acido - bazic al soluției apoase de anilină.

Întocmiți o fișă de lucru, în care să indicați: modul de lucru, ustensilele de laborator și reactivii folosiți, observațiile făcute și concluziile la care ați ajuns.

1.6. Compuşi carbonilici

Grupa $\rangle C{=}O$, în care un atom de oxigen este legat de un atom de carbon printr-o legătură dublă, reprezintă grupa funcțională carbonil.

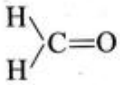
Definiție

Compușii organici care conțin în moleculă grupa funcțională $\rangle C{=}O$ se numesc compuși carbonilici.

Compușii carbonilici în care grupa carbonil ($\rangle C{=}O$) este legată de un radical organic și de un atom de hidrogen se numesc aldehide.

Compușii carbonilici în care grupa carbonil ($\rangle C{=}O$) este legată de doi radicali organici se numesc cetone.

aldehidă *cetonă*



metanal

În cea mai simplă aldehidă, cu formula moleculară CH_2O, ambele valențe ale grupei carbonil sunt satisfăcute cu atomi de hidrogen.

În schema 1.6.1. sunt prezentate formulele plane și utilizările unor compuși carbonilici.

Schema 1.6.1.

Preparate anatomice conservate în formol

metanal (aldehidă formică)

Are numeroase întrebuințări. Este un toxic puternic pentru microorganisme și, de aceea, se folosește ca dezinfectant, în stare de gaz, sau în soluție apoasă de concentrație 40%, numită formol sau formalină. Formaldehida denaturează proteinele și din această cauză se utilizează la conservarea preparatelor anatomice. Se folosește la fabricarea oglinzilor, în industria pielăriei, la fabricarea unor coloranți, în arta fotografică. În industria chimică, cea mai importantă utilizare este ca materie primă pentru obținerea bachelitei și novolacului.

etanal (aldehidă acetică)

Este utilizată la obținerea acidului acetic și la fabricarea alcoolului butilic care este un bun dizolvant.

benzencarbaldehidă (aldehidă benzoică)

Se folosește la sinteza unor coloranți și în industria cosmetică la parfumarea săpunurilor.

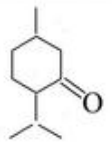
Obiect confecționat din plexiglas

propanonă (acetonă)

Este utilizată ca dizolvant în industria lacurilor, pentru extragerea grăsimilor, la dizolvarea acetilenei în tuburi de oțel. Se folosește ca materie primă la obținerea cloroformului și a metacrilatului de metil, monomer pentru obținerea plexiglasului. Este un bun solvent pentru acetatul de celuloză și pentru lacurile și filmele de nitroceluloză.

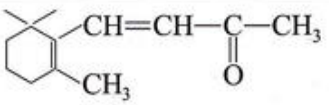
Mentă

Seminţe de chimion



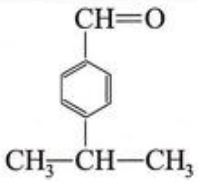
mentonă

Este o componentă odorantă a uleiului de mentă.



ianonă

Este o componentă odorantă a uleiului de violete.



cuminol

Se găseşte în uleiul eteric din seminţele de chimion.

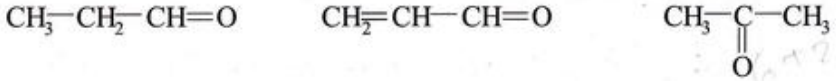
Clasificare

Compuşii carbonilici reprezintă o clasă de compuşi organici cu structuri foarte diverse. Proprietăţile lor sunt determinate de natura grupei carbonil (aldehidă sau cetonă), de numărul grupelor carbonil din moleculă şi de natura radicalilor hidrocarbonaţi care se leagă de grupa carbonil şi care pot proveni de la hidrocarburi saturate, nesaturate sau aromatice.

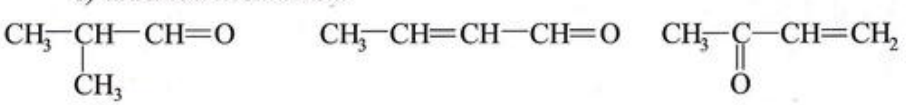
Aceste aspecte structurale reprezintă şi criterii de clasificare a compuşilor carbonilici.

Analizaţi criteriile de clasificare a compuşilor carbonilici prezentate mai sus şi, în fiecare secvenţă, identificaţi şi subliniaţi compusul carbonilic cerut.

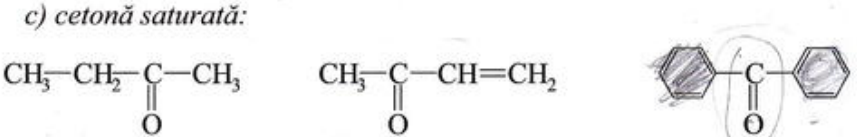
a) aldehidă saturată:



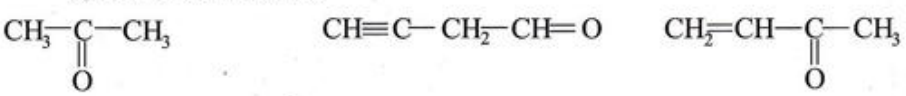
b) aldehidă nesaturată:



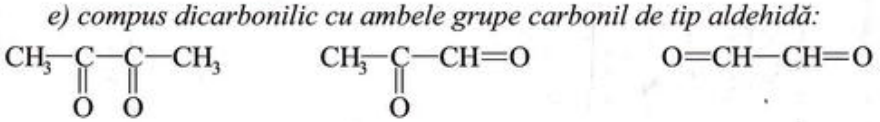
c) cetonă saturată:



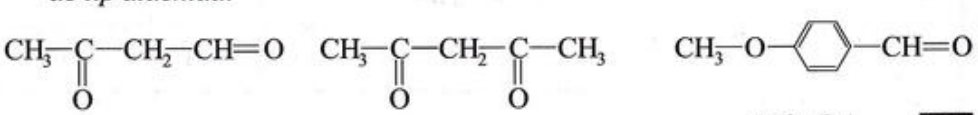
d) cetonă nesaturată:



e) compus dicarbonilic cu ambele grupe carbonil de tip aldehidă:



f) compus dicarbonilic cu o grupă carbonil de tip cetonă şi cu cealaltă de tip aldehidă:



Ştiaţi că...

• Iasmona, o cetonă ciclică, se găseşte în uleiul de iasomie.

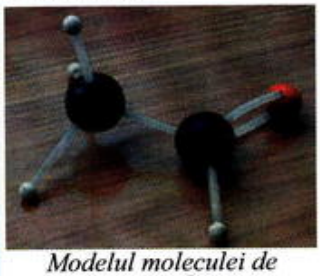
• Aldehidele cu catenă normală de C_8—C_{10} se găsesc în uleiurile eterice de lămâie şi de trandafiri.

Denumire

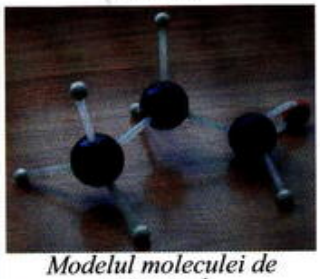
Ştiaţi că...

• Denumirea de aldehidă derivă din "alcohol dehydrogenatus", termen care indică faptul că aldehidele se obţin din alcooli prin dehidrogenare în momentul oxidării.

• În 1821 Döbereiner prepară pentru prima dată acetaldehida.



Modelul moleculei de etanal.



Modelul moleculei de propanal.

❍ Pentru denumirea **aldehidelor** sunt folosite mai multe variante indicate prin regulile de mai jos. Variantele a şi b sunt recomandate de IUPAC, iar variantele c şi d indică denumiri uzuale acceptate.

a) La numele hidrocarburii cu aceeaşi catenă de atomi de carbon se adaugă sufixul **-al**.

Exemple: $CH_2{=}O$ $CH_3{-}CH{=}O$ $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}O$

metanal *etanal* *propanal*

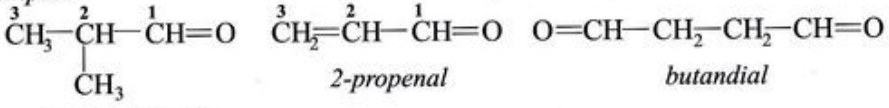
b) Se alege cea mai lungă catenă de atomi de carbon care conţine grupa —CH=O şi se denumeşte hidrocarbura corespunzătoare.

Se adaugă sufixul **-al** la numele hidrocarburii.

Numerotarea catenei începe de la atomul de carbon al grupei —CH=O care va avea întotdeauna indicele de poziţie 1.

De la caz la caz, se ţine seama şi de celelalte indicaţii din regulile de denumire a hidrocarburilor.

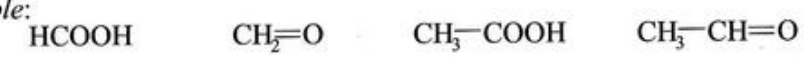
Exemple:



2-metilpropanal *2-propenal* *butandial*

c) Se adaugă cuvântul aldehidă înaintea numelui acidului cu aceeaşi catenă sau se adaugă sufixul aldehidă la rădăcina numelui acestui acid.

Exemple:



acid formic *aldehidă formică formaldehidă* *acid acetic* *aldehidă acetică acetaldehidă*

d) Unele aldehide au denumiri uzuale.

Exemple: $O{=}CH{-}CH{=}O$ $CH_2{=}CH{-}CH{=}O$

glioxal *acroleină*

❍ Pentru denumirea **cetonelor** sunt folosite mai multe variante indicate prin regulile de mai jos. Variantele a şi b sunt recomandate de IUPAC, iar variantele c şi d indică denumiri uzuale acceptate.

a) La numele hidrocarburii cu aceeaşi catenă de atomi de carbon se adaugă sufixul **-onă**.

Exemple: $CH_3{-}C(=O){-}CH_3$ $CH_3{-}CH_2{-}C(=O){-}CH_3$

propanonă *butanonă*

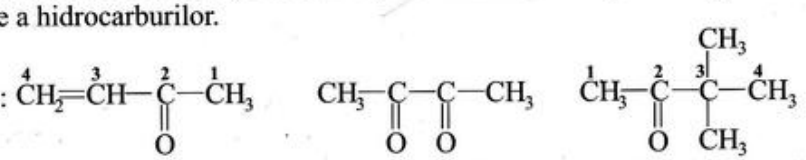
b) Se alege cea mai lungă catenă de atomi de carbon care conţine grupa $\rangle C{=}O$ şi se denumeşte hidrocarbura corespunzătoare.

Se adaugă sufixul **- onă** la numele hidrocarburii.

Numerotarea catenei se face astfel încât grupa carbonil să aibă indicele de poziţie cel mai mic, grupa carbonil având prioritate faţă de radicalii alchil sau legăturile multiple.

De la caz la caz, se ţine seama şi de celelalte indicaţii din regulile de denumire a hidrocarburilor.

Exemple:

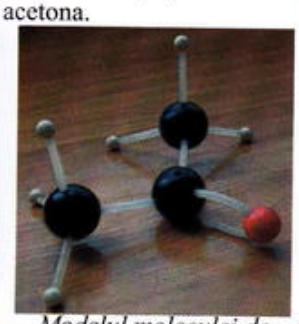


3-buten-2-onă *butandionă* *3,3-dimetil-butanonă*

c) Se indică în ordine alfabetică numele radicalilor care se leagă de grupa $\rangle C{=}O$ şi apoi cuvântul cetonă.

Ştiaţi că...

Denumirea de cetonă derivă din numele celui mai simplu reprezentant al acestor compuşi carbonilici, acetona.



Modelul moleculei de propanonă.

Exemple: $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ *dimetil-cetonă*

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$ *etil-metil-cetonă*

d) Unele cetone au denumiri uzuale.

Exemplu: $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ *acetonă*

Analizaţi denumirile propuse pentru compuşii carbonilici de mai jos, alegeţi variantele corecte şi tăiaţi variantele greşite.

Ⓐ $O=CH-CH=O$ *etandial glioxal*

Ⓑ $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ *4-pentanonă 2-pentanonă metil-propil-cetonă*

Ⓒ $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH=O$ *2,2-dimetilpentanal 2,2-dimetilpropanal*

Ⓓ $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ *2-metil-3-butanonă 3-metil-butanonă izopropil-metil-cetonă*

Ⓔ $C_6H_5-CH=O$ *aldehidă benzoică benzenaldehidă*

Ⓕ $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$ *2,3-pentandionă 3,4-pentandionă*

Proprietăţi fizice

• Elemente de structură care determină proprietăţile fizice

Legătura dublă C=O este polară. Din această cauză, moleculele aldehidelor şi cetonelor sunt polare şi între ele se exercită forţe van der Waals de dispersie şi dipol - dipol.

Compusul carbonilic	p.f. (°C)
$CH_2=O$	-19
$CH_3-CH=O$	+20,8
$CH_3-CH_2-CH=O$	+48
$CH_3-CO-CH_3$	+56,2
$C_2H_5-CO-CH_3$	+79,2

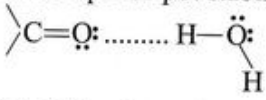
• Puncte de fierbere şi de topire

La temperatura obişnuită, metanalul este un gaz, iar celelalte aldehide şi cetone sunt substanţe lichide sau solide.

Punctele de topire şi de fierbere cresc cu creşterea masei moleculare şi a polarităţii moleculei.

• Solubilitate

Termenii inferiori ai compuşilor carbonilici sunt solubili în apă, deoarece între moleculele lor şi moleculele apei se pot stabili legături de hidrogen.



Formaldehida, acetaldehida şi acetona se dizolvă în apă în orice proporţie (sunt miscibile cu apa).

Solubilitatea în apă a compuşilor carbonilici scade cu creşterea masei moleculare. Compuşii carbonilici sunt solubili şi în solvenţi organici, iar cei lichizi sunt buni solvenţi pentru lacuri, vopsele, unele mase plastice etc.

• Proprietăţi organoleptice

Formaldehida are un miros puternic dezagreabil (miros de formol). Aldehidele şi cetonele lichide au mirosuri specifice, uneori dezagreabile, alteori plăcute. Acetaldehida are miros de mere verzi, iar benzenaldehida de migdale amare. Multe aldehide şi cetone sunt utilizate în parfumerie.

Aplicații

1. Indicați care dintre afirmațiile de mai jos sunt adevărate și care sunt false completând cu litera A sau F spațiul liber din fața enunțului.

..... a) În aldehide, grupa $>C=O$ este legată de doi radicali hidrocarbonați diferiți, iar în cetone, grupa $>C=O$ este legată de doi radicali hidrocarbonați identici.

..... b) Propanalul și acetona sunt compuși organici izomeri.

..... c) Propanona este cea mai simplă cetonă.

..... d) Formula generală a compușilor monocarbonilici saturați cu catenă aciclică este $C_nH_{2n}O$.

..... e) Formulei moleculare $C_5H_{10}O$ îi corespund patru aldehide și trei cetone.

***2.** După caz, completați fiecare spațiu liber cu denumirea sau formula plană a compusului carbonilic.

(A) $CH_3-CH_2-CH_2-CH=O$ (B) $CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ (C)

.... *fenil-metil-cetonă*

(D) (E) $O=CH-CH_2-CH=O$ (F)

benzaldehidă ..... *acetonă*

***3.** Prin adiția apei la o alchină se obține un compus carbonilic ce conține 22,22% O.

a) Determinați formula moleculară a compusului carbonilic.

b) Scrieți formulele plane și denumirile aldehidelor cu această formulă moleculară și precizați ce fel de izomeri sunt.

c) Scrieți formula plană și denumirea cetonei cu această formulă moleculară.

4. Se consideră următorii compuși organici cu oxigen:

(A) H_3C, H, $C=C$, $CH=O$, H (B) $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3$ (C) $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH=O$

(D) $CH_2=CH-CH_2-OH$ (E) $CH_3-O-CH_2-CH=CH_2$

Indicați structurile următorilor izomeri:

- A' izomer geometric cu A;
- B' izomer de poziție cu B;
- C' izomer de catenă cu C;
- D' aldehidă izomeră cu D;
- E' cetonă izomeră cu E.

5. Se supun oxidării parțiale, în prezență de oxizi de azot, 224 m^3 (c.n.) de metan. Dacă randamentul procesului este de 80%, calculați masa de formol (concentrație 40%) obținută prin dizolvarea formaldehidei rezultate din reacție în apă.

6. Se consideră reacția:

$$a + H_2O \xrightarrow{(H_2SO_4,\ HgSO_4)} [b] \rightleftharpoons c$$

unde a este hidrocarbura cu NE=2 ce conține 92,3% carbon.

a) Identificați compușii organici a, b, c și scrieți ecuația reacției chimice.

b) Calculați volumul (c.n.) de hidrocarbură a necesar obținerii a 440g de soluție apoasă de compus c, de concentrație 60%, considerând reacțiile totale.

7. Se consideră compușii organici:

Ⓐ $CH_3—CH_3$ Ⓑ $CH_3—CH_2—OH$ Ⓒ $CH_3—CH=O$ Ⓓ $CH_3—COOH$

Alegeți varianta corectă pentru fiecare item.

a) Punctele de fierbere cresc în ordinea:

A) A<C<B<D; B) A<B<C<D; C) D<C<B<A; D) B<C<A<D.

b) Sunt solubile în apă substanțele:

A) numai A; B) B și C; C) B, C, D; D) A, B, C, D.

c) Au moleculele asociate prin legături de hidrogen substanțele:

A) A și C; B) numai C; C) numai A; D) B și D.

d) Au moleculele asociate numai prin forțe de dispersie substanțele:

A) numai C; B) numai A; C) B, C, D; D) nici una.

e) Formează legături de hidrogen cu moleculele apei substanțele:

A) B, C, D; B) numai A; C) numai C; D) A, B, C, D.

8. O soluție apoasă de etanal (A) și propanonă (B) se caracterizează prin fracțiile molare: X_A=0,125, X_B=0,25. Calculați:

a) compoziția procentuală de masă a soluției;

b) raportul molar A : B : H_2O din soluție;

c) masa de etanal și masa de propanonă din 500 g de soluție;

d) conținutul în oxigen al soluției, exprimat în procente de masă.

Portofoliu

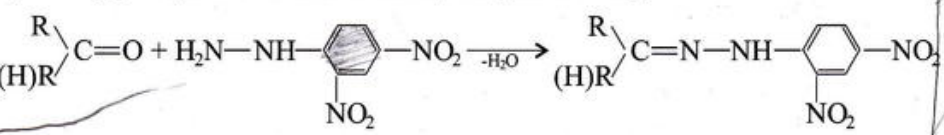
2,4-dinitrofenilhidrazonă

Reacția dintre o aldehidă și reactivul Fehling

Formaldehida, acetaldehida, benzaldehida, acetona și butanona au multiple utilizări. Informați-vă despre proprietățile și utilizările acestor compuși carbonilici și întocmiți, pentru fiecare compus, câte o fișă care să cuprindă cele mai importante informații.

În laborator, verificați câteva dintre aceste proprietăți. Urmăriți: starea de agregare, mirosul, culoarea, solubilitatea în apă, dacă dizolvă uleiul alimentar, lacul de unghii etc.

Atât aldehidele cât și cetonele formează cu 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) precipitate colorate în nuanțe de galben-oranj.



Spre deosebire de cetone, aldehidele se pot oxida la acizi carboxilici și pot reduce reactivii Tollens și Fehling.

Prin reducerea reactivului Tollens se obține oglinda de argint.

$$R—CH=O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R—COOH + 2Ag + 4NH_3 + H_2O$$

Reactivul Fehling este redus de aldehide la cald la Cu_2O, precipitat roșu - cărămiziu.

$$R—CH=O + 2Cu^{2+} + 4HO^- \rightarrow R—COOH + Cu_2O + 2H_2O$$

Experimentați aceste reacții pentru acetaldehidă și acetonă. Folosind acești reactivi identificați existența compușilor carbonilici în unele preparate naturale (ulei de mentă, ulei de chimion, scorțișoară etc.). Întocmiți un referat în care să prezentați rezultatele experimentelor.

1.7. Compuşi carboxilici

Mulţi termeni din clasa de compuşi organici numită compuşi carboxilici sau acizi carboxilici au utilizări practice.

Definiţie

Acizii carboxilici sunt compuşi organici care conţin în moleculă grupa funcţională carboxil (—COOH) legată de un radical hidrocarbonat.

Formula generală a acizilor carboxilici este R—COOH.

În schema 1.7.1., sunt prezentate formulele plane şi utilizările unor acizi carboxilici.

Schema 1.7.1.

HCOOH
acid metanoic
(acid formic)

Se utilizează în tăbăcărie pentru decalcificarea pieilor, în industria textilă ca mordant.

Produse ce conţin acid benzoic

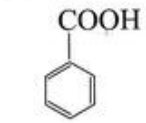
$CH_3—COOH$
acid etanoic
(acid acetic)

Este cel mai utilizat acid carboxilic. Soluţia diluată de acid acetic (3-9%), numită oţel, este folosită în alimentaţie. Se utilizează la obţinerea unor medicamente (aspirină), a mătăsii acetat, a unor esteri, a unor materiale plastice şi adezivi (poliacetat de vinil), a unor coloranţi etc.

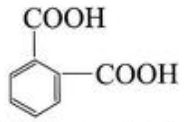
Smirnă

Ambalaje din PET

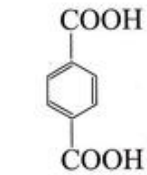
Fructe ce conţin acid citric


acid benzoic

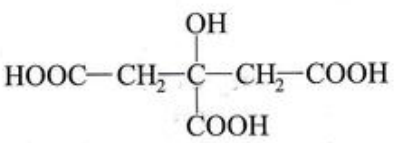
Se găseşte în unele răşini vegetale (smirnă, tămâie). Este folosit în medicină ca expectorant şi antiseptic, la conservarea alimentelor şi la fabricarea unor coloranţi.


acid 1,2-benzendicarboxilic
(acid ftalic)

Se foloseşte în industria coloranţilor, la obţinerea plastifianţilor şi a răşinilor pentru lacuri.


acid 1,4-benzendicarboxilic
(acid tereftalic)

Este folosit ca materie primă pentru fabricarea polietilentereftalatului (PET) din care se obţin fibre sintetice şi ambalaje.


acid citric

Este mult răspândit în natură. Se găseşte în coacăze, în zmeură, în sfeclă, în leguminoase şi, în cantitate mai mare, în citrice. Este utilizat în industria alimentară, în cosmetică.

Aplicații

1. Înscrieți în spațiul liber din stânga numărului de ordine al fiecărui acid din coloana A litera sau literele corespunzătoare caracteristicilor acidului, din coloana B.

A	B
.....1) $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	a) acid dicarboxilic saturat
.....2) $CH_2=CH-COOH$	b acid monocarboxilic aromatic
.....3) $HOOC-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	c) acid monocarboxilic nesaturat
	d) acid monocarboxilic saturat
.....4)	e) acid cu NE=5
	f) acid cu 4 electroni π în moleculă
	g) acid cu 13 legături σ în moleculă

2. Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii monocarboxilici cu catenă aciclică care au NE = 2 și conținutul în oxigen, exprimat în procente de masă, de 37,2%.

a) Sunt acizi monocarboxilici saturați.
b) Au formula moleculară $C_4H_6O_2$.
c) Sunt patru izomeri.
d) Sunt doi izomeri geometrici.
e) Un izomer are catenă ramificată.
f) Nu decolorează soluția de Br_2 în CCl_4.
g) Nu reacționează cu NaOH.
h) Au în moleculă două legături duble.

3. Completați ecuațiile următoarelor reacții chimice la care participă acizii carboxilici:

a) $CH_3-COOH + Mg \rightarrow$
b) $HCOOH + CuO \rightarrow$
c) $C_6H_5-COOH + NaOH \rightarrow$
d) $HCOOH + Cu(OH)_2 \rightarrow$
e) $CH_3-COOH + NaHCO_3 \rightarrow$
f) $CH_3-COOH + CaCO_3 \rightarrow$

4. O probă de zinc tehnic cu masa de 14 g reacționează cantitativ cu 200 mL de soluție de acid acetic de concetrație 2M. Determinați puritatea probei de zinc.

5. O soluție apoasă de acid formic și acid oxalic cu masa de 500 g, în care cei doi acizi se află în raportul molar 2:3, este neutralizată de 320 g de soluție de KOH, de concentrație 28%. Determinați concentrațiile procentuale ale celor doi acizi în soluția inițială.

Portofoliu

Calitatea unor alimente poate fi apreciată și prin valoarea pH-ului lor. De exemplu, un vin care a fost păstrat necorespunzător și a început să se otetească poate fi identificat prin mirosul slab de oțet și prin valoarea mică a pH-ului. De asemenea, în timp ce laptele proaspăt este ușor bazic, laptele mai vechi care a început să se acrească este acid.

Verificați acasă aceste informații. Puneți într-un pahar vin și în alt pahar lapte dulce proaspăt. Cu ajutorul unei hârtii indicatoare de pH, măsurați pH-ul celor două probe. Lăsați paharele descoperite mai multe zile. Periodic, măsurați pH-ul, observați aspectul și notați observațiile. Documentați-vă despre reacțiile biochimice ce au avut loc, despre condițiile de reacție, despre structura acizilor organici care s-au obținut din reacție.

Prezentați într-un referat toate informațiile și observațiile pe care le-ați reținut.

1.8. Derivați funcționali ai acizilor carboxilici

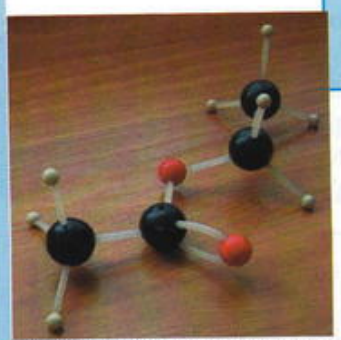
Acizii carboxilici pot genera, prin modificarea grupei funcționale —COOH, mai mulți compuși organici, denumiți derivați funcționali ai acizilor carboxilici. Unii dintre acești compuși sunt reactivi sau materii prime importante în multe sinteze din chimia organică.

Definiție

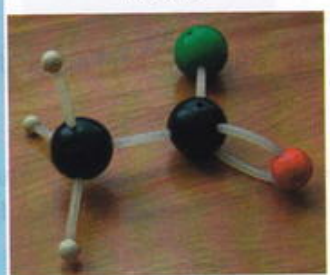
Derivații funcționali ai acizilor carboxilici se obțin formal prin înlocuirea grupei —OH sau a ambelor grupe ($\rangle C{=}O$ și —OH) din grupa funcțională carboxil (—COOH) cu un alt atom sau o altă grupă de atomi.

Cei mai importanți derivați funcționali ai acizilor carboxilici sunt:

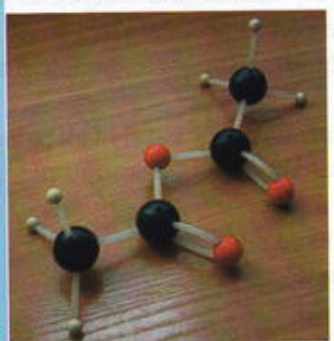
- **esterii:** $R-C(=O)-O-R'$
- **halogenurile acide:** $R-C(=O)-X$
- **anhidridele acide:** $R-C(=O)-O-C(=O)-R$
- **amidele:** $R-C(=O)-NH_2$
- **nitrilii:** $R-C{\equiv}N$



Modelul moleculei de acetat de etil



Modelul moleculei de clorură de acetil



Modelul moleculei de anhidridă acetică

Derivații funcționali ai acizilor carboxilici au proprietatea de a regenera prin hidroliză grupa carboxil, conform schemei generale:

$$R-C(=O)-Y + H_2O \longrightarrow R-C(=O)-OH + HY$$

Exemple:

$$CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3 + H_2O \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} CH_3-C(=O)-OH + CH_3-CH_2-OH$$

ester

$$CH_3-C(=O)-Cl + H_2O \longrightarrow CH_3-C(=O)-OH + HCl$$

clorură acidă

$$(CH_3-C(=O))_2O + H_2O \longrightarrow 2\,CH_3-C(=O)-OH$$

anhidridă acidă

$$CH_3-C(=O)-NH_2 + H_2O \xrightarrow{(H^+ \text{ sau } HO^-)} CH_3-C(=O)-OH + NH_3$$

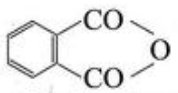
amidă

$$CH_3-C{\equiv}N + 2H_2O \xrightarrow{(H^+ \text{ sau } HO^-)} CH_3-C(=O)-OH + NH_3$$

nitril

În schema 1.8.1. sunt prezentate formulele plane și utilizările unor derivați funcționali ai acizilor carboxilici.

Schema 1.8.1.

$CH_3—COO—CH_2—CH_3$ *acetat de etil* $CH_3—COO—(CH_2)_3—CH_3$ *acetat de n-butil* $CH_3—COO—C_5H_{11}$ *acetat de amil*	Aceşti esteri se utilizează ca dizolvanţi, în special, pentru lacuri pe bază de nitroceluloză.
$HCOO—CH_2—CH_3$ *formiat de etil* $CH_3—CH_2—CH_2—COO—CH_2—CH_3$ *butirat de etil*	Unii esteri sunt utilizaţi ca esenţe de fructe: formiatul de etil (esenţă de rom), butiratul de etil (esenţă de ananas) etc.
$CH_3—COO—CH_2—C_6H_5$ *acetat de benzil* $CH_3—CH_2—COO—CH_2—C_6H_5$ *propionat de benzil*	Sunt utilizaţi în parfumerie pentru că au aromă de iasomie.
—(OC—C$_6$H$_4$—COO—CH$_2$—CH$_2$—O)$_n$— *polietilentereftalat (PET)*	Este un poliester din care se obţin fibre sintetice şi ambalaje.
$CH_3—COCl$ *clorură de acetil* $C_6H_5—COCl$ *clorură de benzoil*	Sunt reactivi în reacţiile de acilare a arenelor, a aminelor, a alcoolilor şi a fenolilor.
H—C(=O)—N(CH$_3$)(CH$_3$) *dimetilformamidă*	Este folosită ca solvent selectiv pentru purificarea acetilenei, a butadienei şi la filarea poliacrilonitrilului din soluţie.
—(NH—(CH$_2$)$_5$—CO)$_n$— *nailon 6*	Este o poliamidă utilizată la obţinerea unor fire sintetice foarte rezistente.
 *anhidridă ftalică*	Este utilizată la obţinerea unor răşini alchidice folosite în multe domenii: la fabricarea lacurilor şi a vopselelor, a cernelurilor tipografice, a materialelor plastice armate etc.
$CH_2=CH—C\equiv N$ *acrilonitril*	Formează prin polimerizare poliacrilonitrilul (PNA) din care se obţin fibrele sintetice ce înlocuiesc lâna.

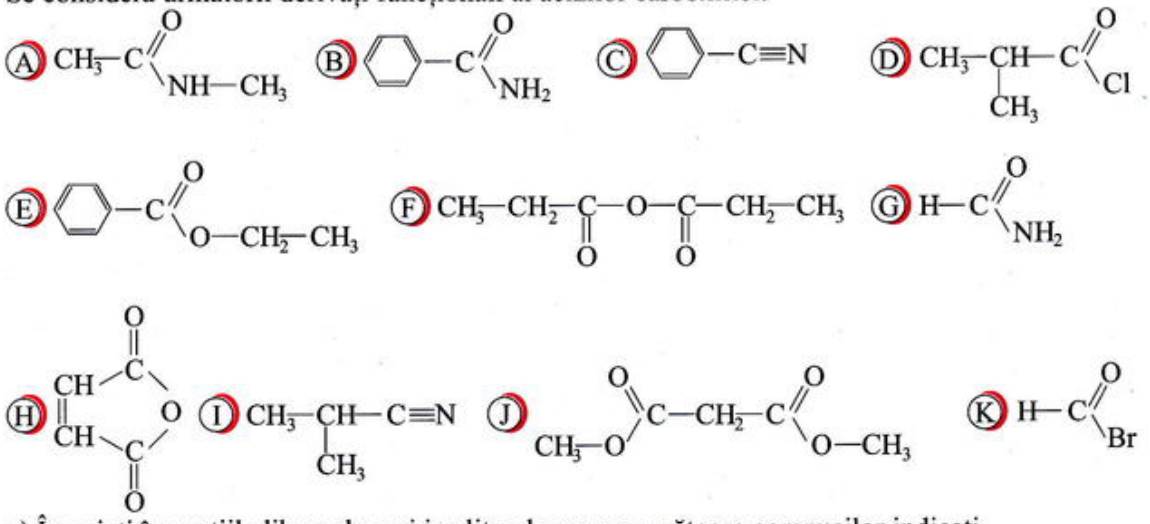
Cartuş color pentru imprimantă conţinând cerneală obţinută cu coloranţi sintetici

Produse din PNA

Ciorapi din fibre poliamidice

Aplicații

*1. Se consideră următorii derivați funcționali ai acizilor carboxilici:



a) Înscrieți în spațiile libere de mai jos literele corespunzătoare compușilor indicați.

- esteri: .....
- halogenuri acide: .....
- amide: .....
- anhidride acide: .....
- nitrili: .....

b) Înscrieți în spațiul liber din dreptul fiecărui acid carboxilic de mai jos literele corespunzătoare compușilor care formează prin hidroliză acest acid.

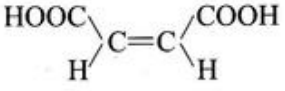
- $CH_3—COOH$ .....
- $CH_3—CH(CH_3)—COOH$ .....
- $HCOOH$ .....
- $C_6H_5—COOH$ .....
- $CH_3—CH_2—COOH$ .....
- $HOOC—CH_2—COOH$ .....

*2. Se consideră următoarele reacții de hidroliză:

a) $A + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + CH_3—CH(OH)—CH_3$

b) $B + H_2O \longrightarrow CH_3—COOH + NH_3$

c) $C + 2H_2O \longrightarrow CH_2=CH—COOH + NH_3$

d) $D + H_2O \longrightarrow$ 

e) $E + H_2O \longrightarrow C_6H_5—COOH + HCl$

Identificați compușii A, B, C, D, E.

*3. Clorurile acide și anhidridele acide se pot obține conform următoarelor ecuații:

$$R—COOH + PCl_5 \rightarrow R—COCl + POCl_3 + HCl$$

$$R—COONa + R—COCl \rightarrow (R—CO)_2O + NaCl$$

a) Analizați aceste ecuații și identificați compușii organici A, B, C, D din schema de reacții de mai jos, știind că masa moleculară a compusului A reprezintă 76,433% din masa moleculară a compusului B. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

$A + PCl_5 \rightarrow B + POCl_3 + HCl$

$A + NaOH \rightarrow C + H_2O$

$B + C \rightarrow D + NaCl$

$D + H_2O \rightarrow 2A$

$B + H_2O \rightarrow A + HCl$

b) Calculați masa de compus A necesară obținerii a 61,2 g de compus D.

*4. Un ester saturat conține 43,24% O.

a) Determinați formula moleculară a esterului.

b) Indicați formulele plane și denumirile esterilor cu această formulă moleculară.

***5.** Masa atomilor de carbon din molecula unei anhidride acide A cu NE=4 este egală cu masa atomilor de oxigen.

a) Scrieți formula moleculară și formula plană a anhidridei acide A.

b) Calculați masa de arenă care formează prin oxidare 490g de anhidridă acidă A.

***6.** Nitrilul A cu formula moleculară C_3H_3N este un intermediar în următoarea sinteză:

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[(Cu_2Cl_2+\ NH_4Cl)]{+HCN} A \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} B$$

Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii organici A și B.

a) Compusul A este un derivat funcțional al compusului B.

b) Compușii A și B au aceeași nesaturare echivalentă.

c) Polimerul $—(A)_n—$ este utilizat la obținerea fibrei sintetice ce înlocuiește lâna.

d) Compușii A și B au același conținut în carbon, exprimat în procente de masă.

Portofoliu

Cerurile sunt compuși organici naturali care apar pe suprafața unor plante, fructe, frunze având un rol protector.

Din punct de vedere chimic, cerurile sunt amestecuri formate din:

- esteri ai acizilor monocarboxilici superiori ($C_{23}—C_{34}$) cu alcooli superiori ($C_{24}—C_{34}$) cu număr par de atomi de carbon;
- alcooli superiori;
- parafine cu număr impar de atomi de carbon ($C_{25}—C_{34}$).

• Ceara de albine conține în principal esteri ai acizilor $C_{24}—C_{34}$, alături de acizi liberi și alcani $C_{25}—C_{31}$.	• Ceara de spermanceti sau walratul este o ceară care se izolează din grăsimea unui mamifer marin, cașalotul. Conține esterul acidului palmitic (C_{16}) cu alcoolul cetilic (C_{16}) și mai ales cu alcoolul oleic (C_{18}). Este folosită în cosmetică și în industria farmaceutică.	• Lanolina extrasă cu dizolvanți din lâna de oaie este un amestec de esteri, alcooli și acizi liberi. Are o mare putere de emulsionare pentru apă și se folosește la obținerea cremelor cosmetice și în industria farmaceutică ca ingredient de bază pentru unguent.	• Mirosul plăcut al multor fructe este datorat esterilor: butanoat de metil (mere), butanoat de pentil (caise), acetat de pentil (banane), acetat de octil (portocale) etc.

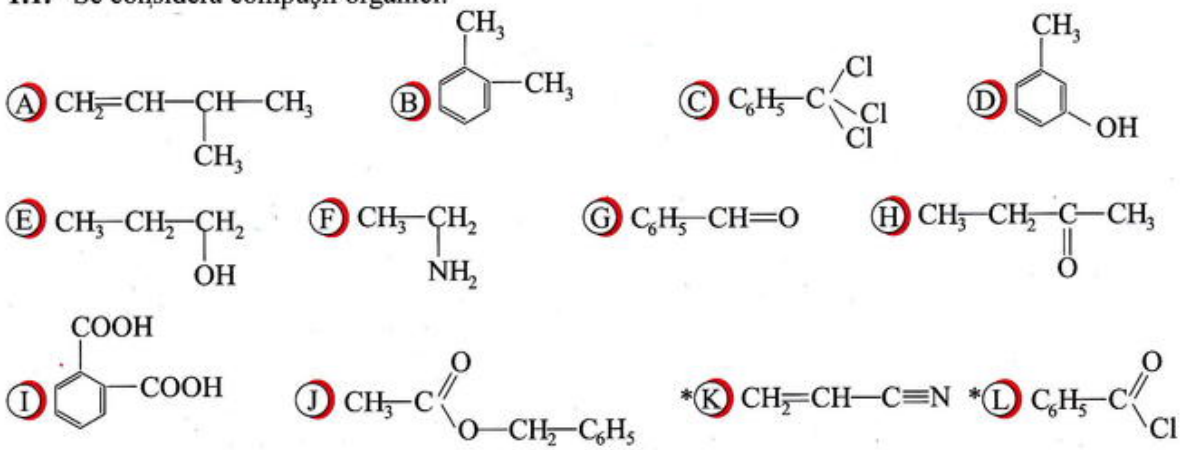
Căutați și alte informații despre esterii care se găsesc în natură și alcătuiți un referat cu aceste informații.

Concluzii

- Cele mai importante clase de compuși organici cu funcțiuni simple sunt: compușii halogenați, alcoolii, fenolii, aminele, compușii carbonilici, compușii carboxilici, esterii, clorurile acide, anhidridele acide, amidele și nitrilii.
- Alcoolii, fenolii, acizii carboxilici, unele amine și amide au moleculele asociate prin legături de hidrogen și au puncte de topire și de fierbere relativ ridicate.
- Termenii inferiori ai alcoolilor, aminelor, acizilor carboxilici, aldehidelor și cetonelor sunt solubili în apă.
- Mulți dintre compușii organici cu funcțiuni simple au importante aplicații practice sau sunt intermediari în sintezele organice.

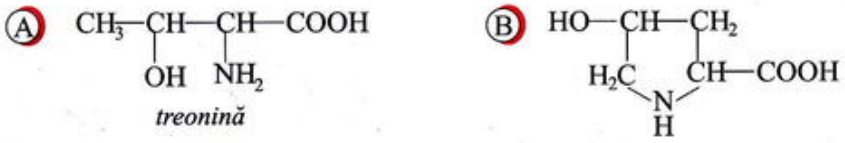
Test de evaluare

3p **1.1.*** Se consideră compușii organici:



a) Indicați clasa de compuși organici din care face parte fiecare compus considerat.
*b) Indicați denumirea compușilor: D, E, F, G, H.

2p **2.2.*** Treonina și hidroxiprolina sunt compuși organici izolați din proteine.

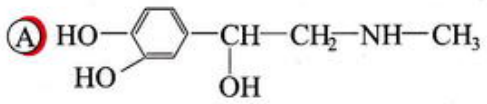


treonină

hidroxiprolină

Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la cei doi compuși organici.
a) Sunt compuși organici cu funcțiuni mixte.
b) Conțin în moleculă trei grupe funcționale diferite.
c) Au aceeași nesaturare echivalentă.
d) O probă cu volumul de 100 mL de soluție de NaOH 2M reacționează cu 23,8 g de A sau cu 26,2 g de B.
e) Un amestec de A și B cu $\bar{\mu}$=127 g/mol are raportul molar A : B = 1:2.

3p **3.3.*** Compusul organic A este un hormon numit adrenalină.



a) Identificați grupele funcționale din molecula adrenalinei.
b) Determinați formula moleculară a adrenalinei.
c) Calculați compoziția procentuală de masă a adrenalinei.
d) Indicați natura atomilor de carbon din molecula adrenalinei.

1p **4.4.*** Se consideră compușii organici cu funcțiuni simple:

A CF_2Cl_2 (freon 12) B CH_3—CH_2—OH (etanol)

C C_6H_5—OH(fenol) D C_6H_5—NH_2(anilină)

Precizați câte o utilizare importantă pentru fiecare compus.

Notă: 1 punct din oficiu

2

Reacții chimice ale compușilor organici

2.1. Reacții ale compușilor organici
2.2. Conversie și randament
2.3. Reacții de halogenare
2.4. Reacții de alchilare
2.5. Reacții de nitrare și sulfonarea
2.6. Reacții de hidrogenare și reducere
2.7. Reacții de polimerizare și copolimerizare
2.8. Reacții de esterificare
2.9. Reacții de hidroliză
2.10. Reacții de condensare și policondensare
2.11. Reacții de diazotare
2.12. Reacții de oxidare

Competențe specifice:

- să reprezinți prin ecuații chimice comportarea chimică a unor compuși organici;
- să verifici experimental proprietățile unor compuși și să interpretezi rezultatele experimentelor;
- să identifici principalele proprietăți chimice ale unor compuși organici după structura lor;
- să aplici algoritmii specifici pentru rezolvarea problemelor cantitative;
- să corelezi utilizările unor compuși organici cu proprietățile lor.

2.1. Reacții ale compușilor organici

Instalație pentru obținerea și separarea unor compuși organici

De cele mai multe ori, reacțiile chimice la care participă compușii organici au loc între un substrat organic și un reactant. Substratul este reprezentat de compusul organic supus transformării chimice, iar reactantul este o substanță, de obicei anorganică, capabilă să modifice structura substratului.

Astfel, schema generală a unei reacții din chimia organică este:

substrat + reactant → produși de reacție

Deși reacțiile din chimia organică sunt foarte variate, ele pot fi grupate în patru tipuri de bază: reacții de substituție, reacții de adiție, reacții de eliminare și reacții de transpoziție.

1. Reacția de substituție

Schema generală:

$$R{-}X + Y{-}Z \rightarrow R{-}Z + XY$$

substrat *reactant*

$$H_3C{-}H + Cl{-}Cl \rightarrow H_3C{-}Cl + HCl$$

$$CH_3{-}COOH + H{-}O{-}C_2H_5 \rightarrow CH_3{-}COO{-}C_2H_5 + H_2O$$

Reacția de substituție constă în înlocuirea unui atom sau a unei grupe de atomi din molecula substratului cu un atom sau o grupă de atomi din molecula reactantului. Un fragment al reactantului (Y) preia un fragment al substratului (X), iar celălalt fragment al reactantului (Z) se leagă în locul fragmentului X.

Sunt reacții de substituție: reacția de halogenare a alcanilor, reacțiile de halogenare, alchilare, acilare, sulfonare și nitrare ale arenelor, reacția de esterificare, reacțiile de hidroliză etc.

Exemple:

$$\underset{\textit{metan}}{CH_4} + Cl_2 \xrightarrow{(\text{lumină})} \underset{\textit{clorometan}}{CH_3{-}Cl} + HCl$$

$$\underset{\textit{benzen}}{C_6H_6} + CH_3{-}Cl \xrightarrow{(AlCl_3)} \underset{\textit{toluen}}{C_6H_5{-}CH_3} + HCl$$

$$\underset{\textit{acid acetic}}{CH_3{-}COOH} + \underset{\textit{alcool etilic}}{CH_3{-}CH_2{-}OH} \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} \underset{\textit{acetat de etil}}{CH_3{-}COO{-}CH_2{-}CH_3} + H_2O$$

Identificați printre reacțiile de mai jos reacțiile de substituție. Tăiați variantele incorecte. Argumentați.

a) $CH_3{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{(500^\circ C)} \underset{\displaystyle Cl}{CH_2{-}}CH{=}CH_2 + HCl$

b) $CH_3{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{(CCl_4)} CH_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{CH}{-}\underset{\displaystyle Cl}{CH_2}$

c) $CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3 + NaCN \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_3 + NaCl$

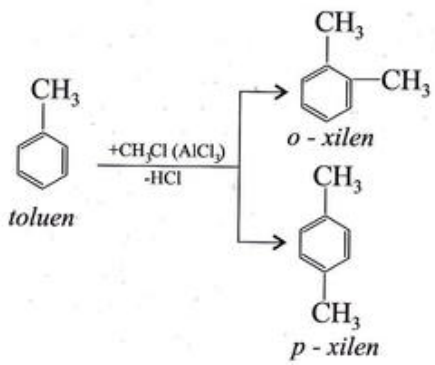
d) $CH_3-CH_3 \xrightarrow{(t^\circ)} CH_2=CH_2 + H_2$

e) $C_6H_5-CH_2-Cl + H_2O \xrightarrow{(HO^-)} C_6H_5-CH_2-OH + HCl$

Un aspect deosebit îl reprezintă orientarea unor reacții de substituție. De exemplu, reacția de înlocuire a hidrogenului legat de un nucleu benzenic substituit este orientată în funcție de structura substituentului grefat pe nucleul benzenic.

Substituenții de ordinul I (—R (radical alchil), —OH, —NH_2, —Cl, —Br etc.) orientează următorul substituent în pozițiile orto și para față de el.

Exemplu:

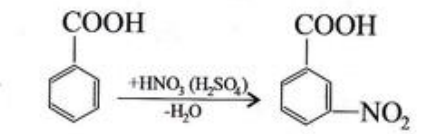


Știați că...

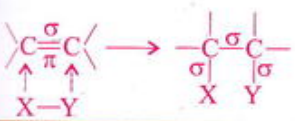
Denumirea de toluen vine de la balsamul de Tolu din care a fost izolat toluenul pentru prima oară.

Substituenții de ordinul II (—CH=O, —COOH, —COOR, —CCl_3 etc.) orientează următorul substituent în poziția meta față de el.

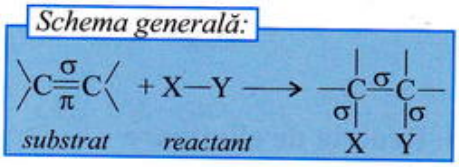
Exemplu:



2. Reacția de adiție



Schema generală:



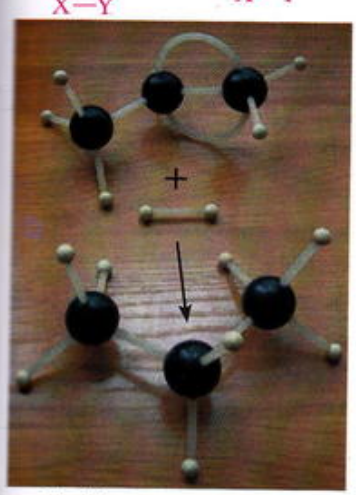
Compușii organici care conțin în moleculă legături multiple omogene ($\rangle C=C\langle$, —C≡C—) sau eterogene ($\rangle C=O$, —C≡N) dau cu ușurință reacții de adiție.

În reacția de adiție, se desface legătura π a dublei sau a triplei legături din molecula substratului și fiecare atom implicat în legătura multiplă se unește printr-o nouă legătură σ de un fragment al reactantului.

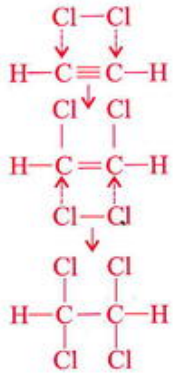
Compușii organici cu legături multiple pot adiționa, în funcție de structura lor și de condițiile de reacție, diferiți reactanți: hidrogen, halogeni (Cl_2, Br_2), acizi (HCl, HBr, HI, HCN, CH_3—COOH), apă etc.

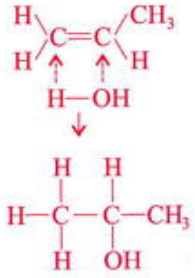
Exemple: $CH_3-CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{(Ni)} CH_3-CH_2-CH_3$

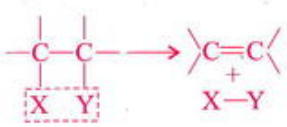
propenă *propan*



Modelarea reacției dintre propenă și hidrogen







$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{+Cl_2(CCl_4)} CHCl{=}CHCl \xrightarrow{+Cl_2(CCl_4)} CHCl_2{-}CHCl_2$$

acetilenă *1,2-dicloroetenă* *1,1,2,2,-tetracloroetan*

Adiția reactanților cu moleculă nesimetrică (H—X) la alchenele sau alchinele nesimetrice este orientată și are loc cu respectarea regulii lui Markovnikov.

La adiția hidracizilor la alchenele nesimetrice, halogenul se fixează la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen.

Cu alte cuvinte, majoritar este compusul rezultat prin fixarea protonului (H^+) la atomul de carbon care are cel mai mare număr de atomi de hidrogen și a anionului (X^-) la atomul de carbon care are un număr mai mic de atomi de hidrogen.

Exemple:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{(H^+)} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

propenă *2-propanol*

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + HBr \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

propină *2-bromopropenă*

Completați ecuațiile următoarelor reacții de adiție.

a) $\ldots\ldots + H_2 \xrightarrow{(Ni)} CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$

b) $\left.\begin{array}{l}\ldots\ldots + HCl\\ \ldots\ldots + HCl\end{array}\right\rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}CH_3$

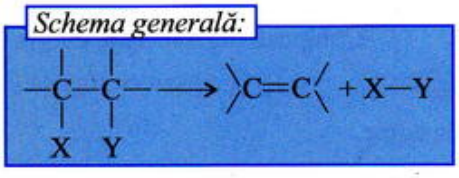
Reacțiile de polimerizare sunt considerate reacții de adiție repetată.

Exemplu: $n\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow -(CH_2{-}CH_2)_n-$

etenă *polietenă*

3. Reacția de eliminare

Schema generală:



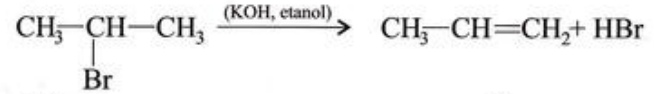
Reacția de eliminare constă în expulzarea de la doi atomi de carbon vecini a unor atomi sau grupe de atomi care pot forma împreună o moleculă stabilă (H_2O, HCl etc.) și realizarea unei legături multiple între cei doi atomi de carbon.

❍ De exemplu, compușii halogenați, care conțin un atom de hidrogen legat de un atom de carbon vecin atomului de carbon de care se leagă halogenul, pot forma alchene prin eliminarea hidracidului.

Reacțiile de eliminare de hidracid, numite și dehidrohalogenări, au

loc în prezența unei baze tari (KOH, NaOH) dizolvate în alcooli inferiori și la temperaturi ridicate.

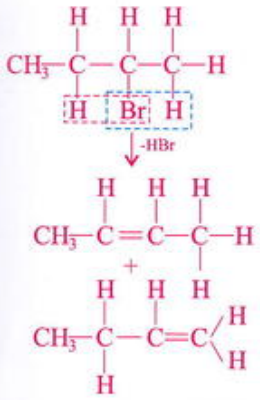
Exemplu:



2-bromopropan — *propenă*

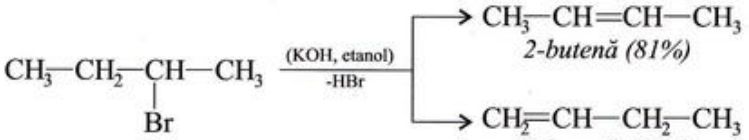
Dacă, în reacția de eliminare, se pot forma mai multe alchene, se formează în proporție mai mare alchena cea mai substituită, adică alchena cu cel mai mare număr posibil de grupe alchil la dubla legătură, care este cea mai stabilă din punct de vedere termodinamic.

Această concluzie este numită regula lui Zaițev.



În reacția de eliminare, halogenul preia hidrogenul de la atomul de carbon vecin cel mai sărac în hidrogen sau cel mai substituit.

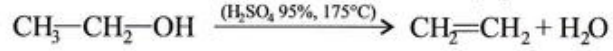
Exemplu:



2-bromobutan

❍ O altă reacție de eliminare este deshidratarea alcoolilor. Eliminarea apei din alcooli se realizează în prezența acizilor minerali tari (H_2SO_4), la temperaturi ridicate sau în prezența unui catalizator (Al_2O_3) la 300-400°C.

Exemplu:



etanol — *etenă*

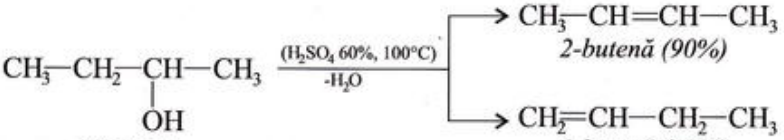
Deshidratarea alcoolului etilic reprezintă metoda de obținere a etenei în laborator.

Efectuați experimentele A, B și C din fișa de laborator 2.1.1. de la pagina 44.

Decolorarea soluției brun - roșcate de Br_2 sau a soluției violete de $KMnO_4$ este datorată etenei obținute prin deshidratarea etanolului.

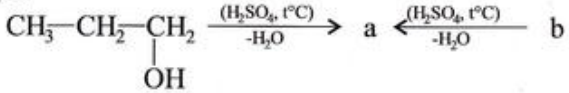
Prin deshidratarea alcoolilor superiori, se obține majoritar alchena cea mai substituită.

Exemplu:



2-butanol

Identificați compușii organici a și b din următoarea schemă de reacții:

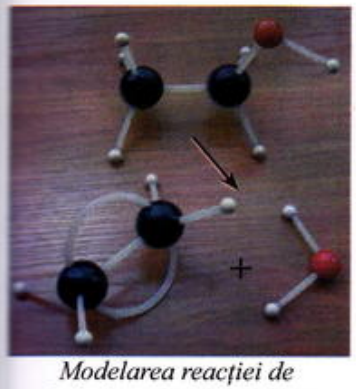


4. Reacția de transpoziție

Reacția de transpoziție constă în migrarea unor atomi sau a unei grupe de atomi dintr-o parte a moleculei în alta.

Un exemplu de reacție de transpoziție este izomerizarea n-alcanilor, reacție în care n-alcanii trec în izomerii lor cu catenă ramificată.

Procesul este catalizat de clorura de aluminiu ($AlCl_3$) cu urme de apă, la temperaturi relativ joase (50 - 100°C) sau de alte sisteme catalitice.



Modelarea reacției de deshidratare a etanolului

Experiment demonstrativ. Observați efectuarea experimentelor. Scrieți ecuațiile reacțiilor. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate.

Experimentul	Reactivi și ustensile	Modul de lucru	Ecuația reacției chimice	Observații și concluzii
1	2	3	4	5
A. Obținerea etenei	- etanol (94-96%) - H_2SO_4, soluție concentrată - eprubetă prevăzută cu tub în formă de U - bucăți de porțelan	Într-o eprubetă, introduceți 2-3 mL de etanol și apoi 2-3 mL de soluție de H_2SO_4 și câteva bucăți mici de porțelan pentru reglarea fierberii. Atașați la gura eprubetei tubul curbat și încălziți eprubeta cu multă atenție. Când a început degajarea etenei, introduceți capul liber al tubului într-o eprubetă ce conține una din soluțiile indicate în experimentele B și C. Nu îndepărtați flacăra înainte de a scoate capătul liber al tubului din eprubetă.		Etena se obține prin deshidratarea .....
B. Adiția bromului	- soluție de Br_2 în apă sau într-un solvent organic (CCl_4) - eprubetă	Introduceți 2-3 mL de soluție de Br_2 într-o eprubetă și apoi barbotați etena.		Soluția de Br_2 de culoare ..... se .....
C. Oxidarea blândă a etenei	- soluție de $KMnO_4$ 0,5% - soluție de Na_2CO_3 0,5% - eprubetă	Într-o eprubetă, introduceți 2 mL de soluție de $KMnO_4$ și apoi 2 mL de soluție de Na_2CO_3. Agitați și apoi barbotați etena.		Coloratia ..... a soluției de $KMnO_4$ dispare și apare un precipitat de culoare .....

Izomerizarea alcanilor este o reacție reversibilă.

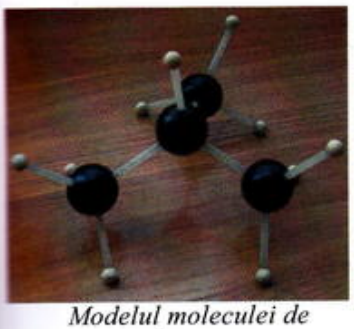
Exemple:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \underset{}{\overset{(AlCl_3,\ H_2O)}{\rightleftharpoons}} \underset{CH_3}{\overset{|}{CH_3-CH-CH_3}}$$

n-butan (20%) — *izobutan (80%)*

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \overset{(Pt/Al_2O_3)}{\rightleftharpoons} \underset{CH_3}{\overset{|}{CH_3-CH-CH_2-CH_3}}$$

n-pentan — *izopentan*



Modelul moleculei de izobutan.

În amestecul rezultat din izomerizarea n-pentanului se află și neopentanul în proporție de 50%. Indicați ecuația acestei reacții de izomerizare.

Izopentanul obținut prin izomerizarea n-pentanului este utilizat la obținerea izoprenului, un monomer important în industria cauciucului sintetic.

În industria petrochimică, procesul de izomerizare a n-alcanilor este utilizat pentru obținerea benzinelor cu cifră octanică mai mare, deoarece izoalcanii se comportă mai bine la aprindere în motoarele cu explozie decât n-alcanii.

În acest capitol, sunt prezentate succint câteva aplicații practice importante ale unor reacții de substituție și de adiție.

Costum de scafandru confecționat din cauciuc.

Aplicații

1. Se consideră schema de reacții:

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{+HCl} a \xrightarrow[(NaOH,\ etanol)]{-HCl} b \text{ (produs majoritar)}$$

Identificați compușii organici a și b, scrieți ecuațiile reacțiilor chimice și indicați tipul fiecărei reacții.

2. În schemele de reacții de mai jos, identificați reactanții a, b, c și indicați tipul fiecărei reacții.

a) $CH_3-C\equiv CH \xrightarrow[(H_2SO_4,\ HgSO_4)]{+a} \left[CH_3-\underset{OH}{\overset{|}{C}}=CH_2\right] \rightleftharpoons CH_3-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

b) $\underset{CH_3}{\overset{|}{CH_3-C}}=CH_2 \xrightarrow{+b} \underset{Cl}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH_3-C}}}-CH_3 \xrightarrow[-NaCl]{+NaCN} \underset{C\equiv N}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH_3-C}}}-CH_3 \xrightarrow[(Ni)]{+2c} \underset{CH_2-NH_2}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH_3-C}}}-CH_3$

c) $CH_2=CH-CH=O \xrightarrow[(Ni)]{+2c} CH_3-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow[(H_2SO_4,\ t°C)]{-a} CH_3-CH=CH_2$

3. Identificați intermediarii de reacție, reactanții și condițiile de reacție pentru următoarele sinteze:

a) $C_6H_6 \xrightarrow{substituție} a \xrightarrow{substituție} \underset{Cl}{\overset{|}{C_6H_5-CH}}-CH_3 \xrightarrow{eliminare} b$

b) $HC\equiv CH \xrightarrow{adiție} [c] \xrightarrow{transpoziție} d \xrightarrow{adiție} CH_3-CH_2-OH$

4. Un compus monoclorurat saturat cu catenă aciclică are un conținut în clor de 55,038%.

a) Identificați compusul clorurat.

b) Indicați trei variante de obținere a acestui compus halogenat folosind reacții de substituție și reacții de adiție.

5. Fenolul (C_6H_5OH) poate reacționa cu clorura de acetil (CH_3—COCl) diferit, în funcție de condițiile de reacție. În prezență de $AlCl_3$, este acilat nucleul aromatic. În absența catalizatorului $AlCl_3$, este substituit atomul de hidrogen din grupa —OH cu radicalul acetil (CH_3—CO—).

a) Scrieți ecuațiile celor două reacții descrise mai sus, indicați tipul lor și identificați grupele funcționale din produșii de reacție.

b) Calculați masa de fenol de puritate 94% consumată în una dintre reacții, dacă hidracidul rezultat din reacție este neutralizat de 200 mL de soluție de NaOH de concentrație 0,8M.

6. Izoprenul se obține din n-pentan conform schemei de reacții:

$$\underset{\textit{n-pentan}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} \overset{(Pt/Al_2O_3)}{\rightleftharpoons} \underset{\textit{izopentan}}{CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3} \xrightarrow[-2H_2]{(Cr_2O_3,\ 550°C)} \underset{\textit{izopren}}{CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2}$$

a) Indicați natura reacțiilor chimice.

b) Calculați masa de izopren obținută, dacă se introduc în proces 288 kg de n-pentan și dacă randamentul reacției de izomerizare este de 50%, iar randamentul reacției de dehidrogenare este de 80%.

7. Se consideră schema de reacții:

$$CH_3-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(lumină)} a \xrightarrow[-HCl]{(NaOH,\ etanol)} b \xrightarrow[③]{+H_2O\ (H_2SO_4)} c \xrightarrow[-H_2O]{+O_2\ (enzime)} d$$

$$b \xrightarrow[⑤]{+H_2\ (Ni)} CH_3-CH_3$$

$$c + d \underset{⑥}{\rightleftharpoons} e + H_2O$$

Identificați intermediarii de reacție și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice. În fiecare item, alegeți varianta corectă.

a) Sunt reacții de substituție:
A) 1 și 6; B) 3 și 5; C) nici una; D) numai 1.

b) Sunt reacții de adiție:
A) 1, 4, 6; B) 1 și 2; C) 3 și 5; D) nici una.

c) Sunt reacții de eliminare:
A) numai 2; B) 3 și 2; C) nici una; D) 1, 3, 5.

d) Au aceeași NE:
A) a și b; B) b și c; C) b, d și e; D) a și e.

e) Sunt compuși organici cu grupe funcționale monovalente:
A) d și e; B) a și d; C) nici unul; D) a și c.

f) Volumul de etan, măsurat la 77°C și 3,5 atm, necesar obținerii a 44 kg de compus e, dacă randamentul global al transformărilor este de 80%, este:
A) 10,25 m^3; B) 10,25 L; C) 8,2 m^3; D) 6,56 m^3.

8. Despre alcoolii izomeri A, B și C se cunosc următoarele informații:

• alcoolul A nu se poate obține din adiția apei la o alchenă și nu se poate deshidrata;

• alcoolul B se obține prin adiția apei la alchena ce formează prin oxidare cu soluție acidă de $KMnO_4$: CH_3—$(CH_2)_2$—COOH, CO_2 și H_2O;

• alcoolul C formează prin eliminare de apă aceeași alchenă ca și B și se poate obține prin adiția apei la o alchenă.

Identificați alcoolii izomeri A, B, C și scrieți ecuațiile reacțiilor indicate.

2.2. Conversie și randament

Imagine dintr-o rafinărie

Un aspect deosebit de important este eficiența proceselor din industria chimică.

De regulă, aceste procese se desfășoară după următoarea schemă:

materie primă → **produs de reacție util**
materie primă → **produs de reacție secundar**
materie primă → **materie primă nereacționată**

Un proces este eficient dacă o cantitate cât mai mare de materie primă se transformă în produs util și o cantitate cât mai mică în produse secundare.

Pentru aprecierea eficienței unui proces chimic, s-au definit noțiunile de conversie utilă (c_u) și conversie totală (c_t), conform relațiilor:

$$c_u = \frac{\nu_u}{\nu} \cdot 100 \qquad c_t = \frac{\nu_t}{\nu} \cdot 100$$

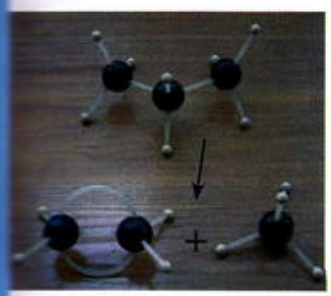
unde: ν = numărul de moli de materie primă introdusă în proces;

ν_u = numărul de moli de materie primă transformată în produs util;

ν_t = numărul de moli de materie primă total transformată în produs util (ν_u) și în produs secundar (ν_s).

$$\nu_t = \nu_u + \nu_s$$

De exemplu, dacă la încălzirea a 10 moli de propan, în vederea obținerii propenei, procesul de descompunere termică are loc conform schemei:



Modelarea reacției de cracare a propanului

$$\underset{\text{10 moli}}{CH_3-CH_2-CH_3} \xrightarrow{\text{4 moli}} CH_2{=}CH-CH_3 + H_2 \quad (C_3H_6 \text{ este produsul util})$$

$$\underset{\text{10 moli}}{CH_3-CH_2-CH_3} \xrightarrow{\text{2 moli}} CH_4 + CH_2{=}CH_2 \quad (CH_4 \text{ și } C_2H_4 \text{ sunt produse secundare})$$

$$\underset{\text{10 moli}}{CH_3-CH_2-CH_3} \xrightarrow{\text{4 moli}} CH_3-CH_2-CH_3 \quad (C_3H_8 \text{ netransformat})$$

rezultă: ν = 10 moli, ν_u = 4 moli, ν_s = 2 moli, ν_t = 4 + 2 = 6 moli, iar

$$c_u = \frac{\nu_u}{\nu} \cdot 100 = \frac{4 \cdot 100}{10} = 40\% \text{ și } c_t = \frac{\nu_t}{\nu} \cdot 100 = \frac{6 \cdot 100}{10} = 60\%.$$

Raportul $\frac{c_u}{c_t} \cdot 100 = \frac{\nu_u}{\nu_t} \cdot 100$ se numește selectivitate și indică cât de bine a fost selectată reacția din care rezultă produsul util în raport cu toate celelalte reacții posibile.

Pentru exemplul de mai sus:

$$\frac{c_u}{c_t} \cdot 100 = \frac{4}{6} \cdot 100 = 66,66\%$$

În amestecul rezultat din clorurarea fotochimică a metanului, se află: CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 și CH_4, în raport molar 10 : 2 : 1 : 1 : 2. Considerând că produsul util este CH_3Cl, calculați c_u, c_t și selectivitatea procesului.

Conversia utilă reprezintă şi randamentul calculat în mod obişnuit pentru un proces chimic conform raportului cantitate utilă (C_u)/cantitate consumată (C_c), după următorul raţionament:

reactant ⟶ **produs de reacţie**

C_c = cantitatea de reactant introdusă în proces
C_u = cantitatea de reactant care se transformă în produs de reacţie
$C_u < C_c$

$$\eta_r = \frac{C_u}{C_c} \cdot 100$$

C_c = cantitatea de produs de reacţie care ar fi trebuit să se obţine dacă toată cantitatea de reactant introdusă ar fi reacţionat
C_u = cantitatea de produs de reacţie obţinută practic
$C_u < C_c$

$$\eta_p = \frac{C_u}{C_c} \cdot 100$$

$$\eta_r = \eta_p$$

De exemplu, ştiind că la clorurarea a 80kg de metan s-au obţinut 202kg de clorometan, se poate calcula randamentul reacţiei de clorurare în raport cu metanul sau în raport cu clorometanul.

a) Se calculează masa de metan care a reacţionat.

$M_{CH_4} = 16$, $\mu_{CH_4} = 16$ kg/kmol $M_{CH_3Cl} = 50{,}5$, $\mu_{CH_3Cl} = 50{,}5$ kg/kmol

$$\overset{16\text{ kg}}{CH_4} + Cl_2 \rightarrow \overset{50{,}5\text{ kg}}{CH_3Cl} + HCl$$
$$\underset{x\text{ kg}}{\quad} \qquad\qquad \underset{202\text{ kg}}{\quad}$$

$$x = \frac{16 \cdot 202}{50{,}5} = 64 \text{ kg}$$

$C_c = 80$ kg (CH_4 introdus în proces)
$C_u = 64$ kg (CH_4 reacţionat)
$$\Rightarrow \eta_{CH_4} = \frac{C_u}{C_c} \cdot 100 = \frac{64}{80} \cdot 100 = 80\%$$

b) Se calculează masa de clorometan care ar fi trebuit să se obţină dacă tot metanul introdus în proces ar fi reacţionat.

$$\overset{16\text{ kg}}{CH_4} + Cl_2 \rightarrow \overset{50{,}5\text{ kg}}{CH_3Cl} + HCl$$
$$\underset{80\text{ kg}}{\quad} \qquad\qquad \underset{y\text{ kg}}{\quad}$$

$$y = \frac{80 \cdot 50{,}5}{16} = 252{,}5 \text{ kg}$$

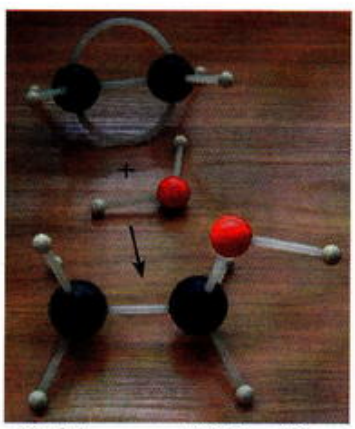
$C_c = 252{,}5$ kg (CH_3Cl care ar fi trebuit să se obţină)
$C_u = 202$ kg (CH_3Cl obţinut)
$$\Rightarrow \eta_{CH_3Cl} = \frac{C_u}{C_c} \cdot 100 = \frac{202}{252{,}5} \cdot 100 = 80\%$$

Alcoolul etilic se obţine industrial prin adiţia apei la etenă. Calculaţi în două moduri randamentul procesului, dacă s-au introdus în reacţie 10 kmoli de etenă şi s-au obţinut 440 kg de etanol.

Info plus...

Procesele tehnologice sunt proiectate şi conduse în aşa fel încât randamentele să fie cât mai mari. De exemplu:

- dehidrogenarea etanului decurge cu $c_u \approx 60\%$ şi $\eta \approx 80\%$, după recuperarea şi reciclarea etanului;
- CF_2Cl_2 se obţine din CCl_4 şi HF cu randamente de 80-90%;
- clorura de alil se obţine din propenă cu $\eta \approx 80\%$;
- obţinerea anilinei prin reducerea nitrobenzenului decurge cu randamente mari ($\eta = 98\%$);
- polimerizarea clorurii de vinil decurge cu $\eta \approx 88\%$;
- obţinerea acetatului de etil din acid acetic şi alcool etilic poate avea randamente mari (95 - 99%).



Modelarea reacţiei de adiţie a apei la etenă

Aplicații

*1. Nitrobenzenul se obține din benzen prin nitrare. Știind că procesul se caracterizează prin c_u=80%, c_t=90%, că în amestecul de reacție se află nitrobenzen, m-dinitrobenzen și benzen nereacționat și că s-au introdus în reacție 15,6 kg de benzen, calculați:

a) masa de nitrobenzen obținută;

b) masa de benzen recuperată, dacă în procesul de recuperare au loc pierderi de 5%;

c) masa de acid azotic care a reacționat.

*2. Clorura de alil se obține prin clorurarea propenei, la temperatură ridicată (500°C). În amestecul de reacție, se află produsul de substituție A (produs util), produsul de adiție B (produs secundar) și propena nereacționată. Știind că raportul molar A : B = 15:1 și c_u = 90%, să se calculeze c_t și selectivitatea procesului.

*3. Etilbenzenul se obține industrial prin alchilarea benzenului cu etenă. În amestecul de reacție, alături de etilbenzen (produs util) se află dietilbenzenul (produs secundar) și benzenul nereacționat. Știind că raportul dietilbenzen : benzen = 1:2 și c_t = 90%, să se calculeze c_u.

*4. Acidul benzensulfonic se obține prin sulfonarea benzenului. Știind că procesul se caracteriează prin c_u=75%, c_t=95% și că amestecul de compuși organici rezultat din reacție este format din acid benzensulfonic (A), acid m-benzendisulfonic (B) și benzen (C), să se calculeze raportul molar A:B:C din acest amestec.

5. Se consideră sinteza: propan → propenă → polipropenă.

a) Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Calculați masa de polipropenă obținută, dacă s-au introdus în proces 672 m^3 (c.n.) de propan și dacă randamentele celor două etape sunt: 75% pentru reacția de dehidrogenare și 90% pentru reacția de polimerizare.

6. Se consideră sinteza:

$$\text{glucoză} \xrightarrow[\eta = 80\%]{\text{(fermentație alcoolică)}} \text{alcool etilic} \xrightarrow[\eta = 80\%]{\text{(fermentație acetică)}} \text{acid acetic}$$

Calculați masa de glucoză necesară obținerii a 10 kg de oțet ce conține 5% acid acetic.

Test de evaluare

1,5p **1.1.*** Se consideră schema de reacție:

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow[①]{+H_2O\ (HgSO_4,\ H_2SO_4)} \left[CH_2{=}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\right] \overset{②}{\rightleftharpoons} CH_3{-}CH{=}O \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2\ (lumină)} \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}{-}CH{=}O$$

Identificați tipul fiecărei reacții și subliniați variantele corecte.

- reacția 1: substituție, adiție, eliminare, transpoziție;
- reacția 2: substituție, adiție, eliminare, transpoziție;
- reacția 3: substituție, adiție, eliminare, transpoziție.

2p **2.2.*** Înscrieți în spațiul liber cuvântul din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

a) Într-o reacție de adiție, se scindează legătura ..... (σ/π) dintr-o legătură ..... (simplă/dublă sau triplă).

b) Într-o reacție de substituție, aranjamentul atomilor de carbon în catenă ..... (se modifică/nu se modifică).

c) Între cei doi atomi de carbon vecini implicați într-o reacție de eliminare, se stabilește o legătură ..... (dublă/simplă).

d) Migrarea unor atomi sau grupe de atomi dintr-o parte a moleculei în alta însoțește o reacție de ..... (eliminare/transpoziție).

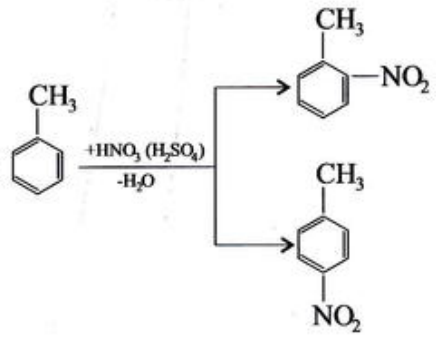
2p **3.3.*** Înscrieți în spațiul liber din stânga numărului de ordine al fiecărui substrat din coloana A litera sau literele care corespund produsului de reacție din coloana B.

A	B
..... 1) $CH_3-CH=CH_2$ (adiție)	a) $CH_3-CH=CH_2$
..... 2) C_6H_6 (substituție)	b) $CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH_2}$
..... 3) $CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_3$ (eliminare)	c) $C_6H_5-CH_3$
..... 4) $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$ (transpoziție)	d) $CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_3$
	e) $CH_3-CH_2-CH_3$
	f) C_6H_5-Cl

1,5p **4.4.*** Se consideră următoarele reacții regioselective:

a) $CH_3-CH=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_3$

b) $CH_3-CH_2-\underset{Br}{CH}-CH_3 \xrightarrow[-HBr]{(KOH,\ etanol)} CH_3-CH=CH-CH_3$

c) 

Pentru fiecare reacție, indicați regula care a fost respectată.

2p **5.*** Acetilena se obține industrial prin descompunerea termică a metanului. Calculați c_u și c_t ale procesului, știind că s-au introdus în reacție 20 kmoli de metan, că s-au obținut 8 kmoli de acetilenă și că s-au recuperat 2 kmoli de metan.

2p **5.** Acetilena se obține industrial prin descompunerea termică a metanului. Calculați randamentul procesului, știind că s-au introdus în proces 20 kmoli de metan și că s-au obținut 8 kmoli de acetilenă.

Notă: 1 punct din oficiu

Recapitulare

2.3. Reacții de halogenare

Reacțiile de obținere a compușilor halogenați sunt denumite generic reacții de halogenare. Aceste reacții sunt reacții de substituție sau de adiție. Tipul reacției este determinat de structura substratului organic, de structura reactantului și de condițiile de reacție.

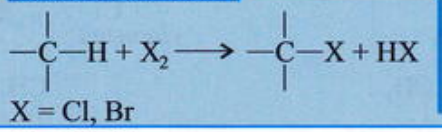
1. Halogenarea prin reacții de substituție

Analizați informațiile din schema 2.3.1. și rezolvați exercițiul prezentat la sfârșitul schemei.

Schema 2.3.1.

1.1. Halogenarea alcanilor

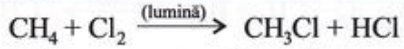
Schema generală:



Condiții:

- lumină (lumina solară, lumina unui bec puternic, lumina ultravioletă);
- întuneric și temperaturi ridicate (300 - 600°C)

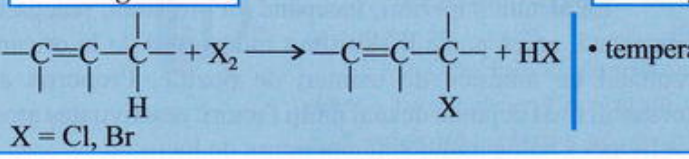
Exemplu:



metan — *clorometan*

1.2. Halogenarea în poziția alilică

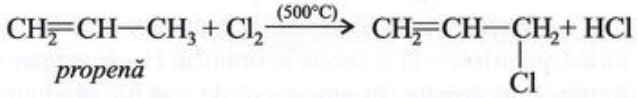
Schema generală:



Condiții:

- temperaturi ridicate (500 - 600°C)

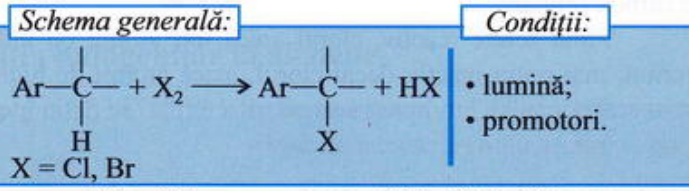
Exemplu:



propenă — *clorură de alil*

1.3. Halogenarea în poziția benzilică

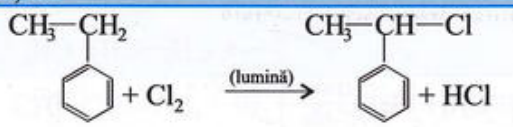
Schema generală:



Condiții:

- lumină;
- promotori.

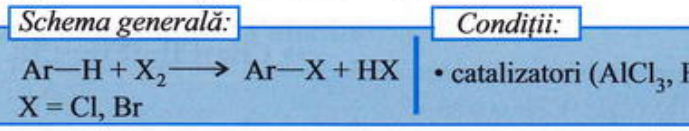
Exemplu:



etilbenzen — *1-cloro-1-feniletan*

1.4. Halogenarea nucleului aromatic

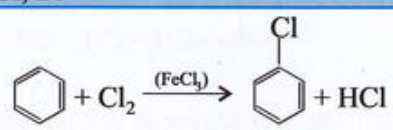
Schema generală:



Condiții:

- catalizatori ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$), întuneric.

Exemplu:



benzen — *clorobenzen*

Recapitulare

Scrieți ecuațiile reacțiilor de substituție prin care se pot obține următorii compuși halogenați:

Ⓐ $CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}$ Ⓑ $CH_2=CH-CCl_3$

Ⓒ $C_6H_5-CH_2Cl$ Ⓓ

Indicați condițiile de reacție.

În continuare, sunt prezentate câteva informații importante despre halogenarea prin reacții de substituție.

❍ În cazul alcanilor care au atomi de hidrogen echivalenți între ei, se obține un singur compus monohalogenat.

Modelele moleculelor de etan și cloroetan

Exemple:

$$\underset{\text{etan}}{CH_3-CH_3} + Cl_2 \xrightarrow{\text{(lumină)}} \underset{\text{cloroetan}}{CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}} + HCl$$

$$\underset{\text{2,2-dimetilpropan (neopentan)}}{CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3} + Br_2 \xrightarrow{\text{(lumină)}} \underset{\text{1-bromo-2,2-dimetilpropan (bromură de neopentil)}}{CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-\underset{\displaystyle CH_3Br}{\underset{|}{CH_2}}} + HBr$$

La alcanii superiori, începând cu propanul, reacția de halogenare este neorientată, adică poate fi substituit hidrogenul de la oricare atom de carbon, rezultând un amestec de izomeri de poziție. Proporția acestor izomeri în amestecul final depinde de mai mulți factori: reactivitatea atomului de hidrogen, reactivitatea halogenului și temperatura de lucru.

Reactivitatea atomilor de hidrogen în reacția de halogenare depinde de tăria legăturii C—H și crește în ordinea: H—C primar < H—C secundar < H—C terțiar. Prin urmare, în amestecul de reacție, predomină izomerii cu halogenul legat de atom de carbon terțiar sau secundar față de cei cu halogenul legat de atom de carbon primar.

Fiind foarte reactiv, clorul atacă toți atomii de hidrogen, în timp ce bromul, mai puțin reactiv decât clorul, atacă atomii de hidrogen mai reactivi. De aceea, compușii bromurați secundari și terțiari se obțin în proporție mai mare decât compușii cloruraţi corespunzători.

Exemple:

$$\underset{\text{propan}}{CH_3-CH_2-CH_3} + Br_2 \xrightarrow[\text{-HBr}]{\text{(130°C)}} \begin{cases} \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}} & \text{1-bromopropan (2\%)} \\ \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3 & \text{2-bromopropan (98\%)} \end{cases}$$

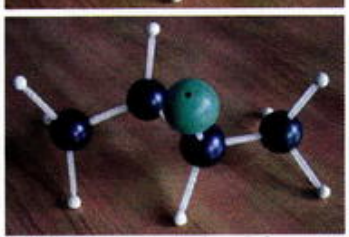
$$\underset{\text{n-butan}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} + Cl_2 \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{(300°C)}} \begin{cases} \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} & \text{1-clorobutan (28\%)} \\ \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_3 & \text{2-clorobutan (72\%)} \end{cases}$$

Info plus...

Energia de legătură este energia absorbită la ruperea unei legături. După valoarea energiei de legătură se poate aprecia tăria unei legături. Legăturile slabe au energii de legătură mici.

Exemple:

$(CH_3)_3C-H$	85 kcal/mol
$(CH_3)_2CH-H$	89 kcal/mol
$CH_3CH_2CH_2-H$	95 kcal/mol



Modelele moleculelor 1-clorobutan și 2-clorobutan

Se consideră reacția de bromurare:

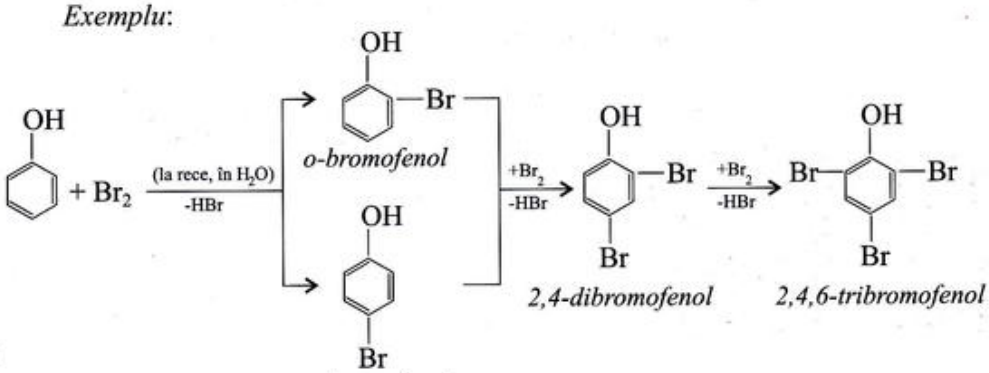
$$\text{izobutan} + Br_2 \xrightarrow{(130^\circ C)}$$

Identificați compușii monobromurați care se pot afla în amestecul de reacție și apreciați care dintre ei se află în proporție de 99%.

❍ Cu excepția halogenilor, substituenții de ordinul I măresc reactivitatea nucleului benzenic în reacțiile de substituție și acestea decurg în condiții mai blânde.

Exemplu:

Modelul moleculei de 2,4,6-tribromofenol



Prin tratarea fenolului cu apă de brom în mediu alcalin se obține direct 2,4,6-tribromofenolul, sub forma unui precipitat alb, insolubil în soluție apoasă. Reacția decurge cantitativ și servește la dozarea fenolului.

• *Efectuați experimentul A din fișa de laborator 2.3.2. de la pagina 56.*

• *Determinați concentrația fenolului, exprimată în g/L, dintr-o probă de apă reziduală, știind că, la tratarea a 10 mL de apă reziduală cu brom, se separă 0,331g de precipitat alb.*

2. Halogenarea prin reacții de adiție

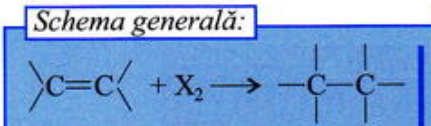
Analizați informațiile din schema 2.3.3. și rezolvați exercițiul prezentat la sfârșitul schemei.

Recapitulare

Schema 2.3.3.

2.1. Adiția halogenilor la alchene

Schema generală:



Condiții:

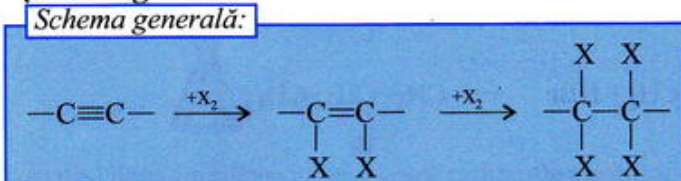
• soluție de Cl_2 sau Br_2 în solvenți nepolari (CCl_4, CH_2Cl_2)

Exemplu: $CH_3-CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH_2}$

propenă — *1,2-dibromopropan*

2.2. Adiția halogenilor la alchine

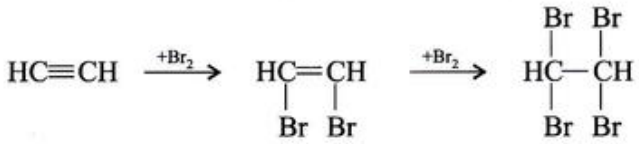
Schema generală:



Condiții:

• soluție de Cl_2 sau Br_2 în solvenți nepolari (CCl_4)

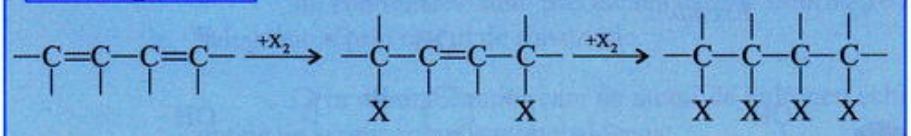
Exemplu:



acetilenă — *1,2-dibromoetenă* — *1,1,2,2-tetrabromoetan*

2.3. Adiția halogenilor la diene cu duble legături conjugate

Schema generală:



X = Cl, Br

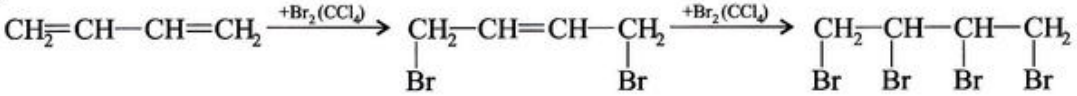
Condiții:

• soluție de Cl_2 sau Br_2 în solvenți nepolari (CCl_4).

Observație:

• alături de produsul de adiție 1,4, majoritar, apare și produsul de adiție 1,2.

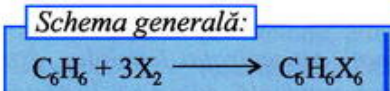
Exemplu:



1,3-butadienă — *1,4-dibromo-2-butenă (88%)* — *1,2,3,4-tetrabromobutan*

2.4. Adiția halogenilor la benzen

Schema generală:

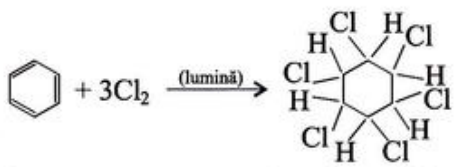


X = Cl, Br

Condiții:

• lumină;
• promotori.

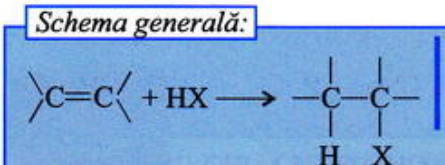
Exemplu:



benzen — *hexaclorociclohexan*

2.5. Adiția hidracizilor la alchene

Schema generală:



X = Cl, Br, I

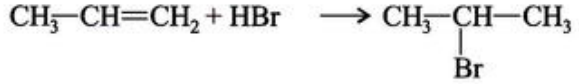
Condiții:

• solvent (CCl_4, CH_2Cl_2)

Observații:

• reactivitatea hidracizilor scade în ordinea HI > HBr > HCl;
• adiția HCl necesită prezența unor catalizatori ($HgCl_2$ etc.);
• adiția HX la alchenele nesimetrice decurge conform regulii lui Markovnikov.

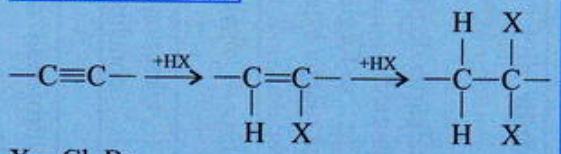
Exemplu:



propenă — *2-brómopropan*

2.6. Adiția hidracizilor la alchine

Schema generală:



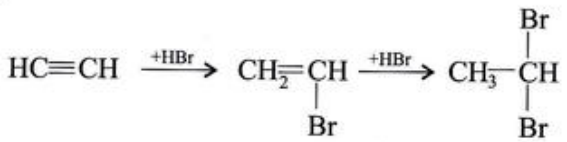
Condiții:

• pentru HCl catalizatori ($HgCl_2$)

Observație:

• adiția HX în exces la compusul monohalogenat nesaturat are loc cu respectarea regulii lui Markovnikov.

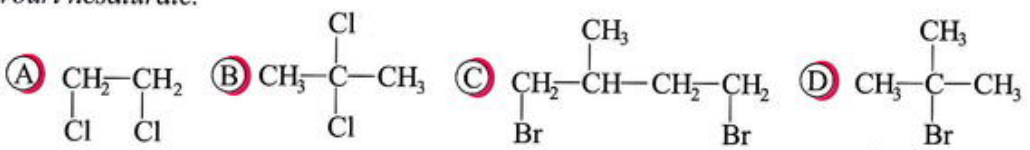
Exemplu:



acetilenă *bromoetenă* *1,1-dibromoetan*

Recapitulare

Indicați metode de obținere pentru compușii halogenați de mai jos, pornind de la hidrocarburi nesaturate.



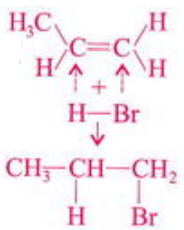
În continuare sunt prezentate câteva informații importante despre halogenarea prin reacții de adiție.

❍ Adiția bromului la alchene este imediată și cantitativă și, de aceea, decolorarea unei soluții brun - roșcate de brom în tetraclorură de carbon servește la recunoașterea și la dozarea alchenelor.

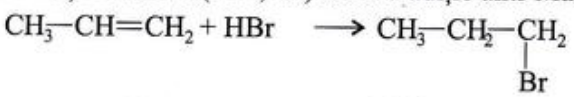
• *Efectuați experimentul B din fișa de laborator 2.3.2. de la pagina 56.*

• *Calculați puritatea unei probe de ciclohexenă, știind că 1,8g de ciclohexenă tehnică consumă 20 mL de soluție de brom, de concentrație 1M.*

❍ În prezență de peroxizi organici (R—O—O—R), la întuneric și la cald sau la lumină și la rece, acidul bromhidric (HBr) se adiționează la alchenele cu dubla legătură la marginea catenei invers regulii lui Markovnikov (adiție anti-Markovnikov). Ceilalți hidracizi (HCl, HI) nu dau adiție anti-Markovnikov.



Exemplu:



propenă *1-bromopropan*

Halogenarea hidrocarburilor prin reacții de substituție și de adiție reprezintă principala cale de sinteză a compușilor halogenați care sunt intermediari importanți în multe sinteze organice.

Aplicații

1. Înscrieți în spațiul liber din stânga numerelor de ordine ale reacțiilor din coloana A litera care corespunde produsului de reacție din coloana B.

Fișa de laborator 2.3.2.

Citiți cu atenție modul de lucru. Efectuați experimentele. Scrieți ecuațiile reacțiilor. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate.

Experimentul	Reactivi și ustensile	Modul de lucru	Ecuația reacției chimice	Observații și concluzii
1	2	3	4	5
A. Bromurarea fenolului	- fenol - NaOH, soluție 20% - apă de brom - eprubetă	Într-o eprubetă, introduceți 1g de fenol și 5-6 mL de soluție de NaOH. Agitați și adăugați 1-2 mL de apă de brom proaspăt preparată.		Apare un precipitat ....., insolubil în .....
B. Adiția bromului la ciclohexenă	- ciclohexenă - soluție de Br_2 în CCl_4 - eprubetă - hârtie indicatoare de pH	Într-o eprubetă, introduceți 1-2 mL de ciclohexenă și apoi, în porții mici, soluție de Br_2. Agitați. Apropiați de gura eprubetei o bucată de hârtie de pH umedă.		Soluția de Br_2 de culoare ..... se ..... Faptul că hârtia de pH indică un mediu ..... arată că ..... se formează HBr și că reacția este o reacție de .....

Fișa de laborator 2.5.2.

Citiți cu atenție modul de lucru. Efectuați experimentele. Scrieți ecuațiile reacțiilor și completați spațiile libere din rubrica 5.

Experimentul	Reactivi și ustensile	Modul de lucru	Ecuația reacției chimice	Observații și concluzii
1	2	3	4	5
A. Nitrarea fenolului	- fenol - HNO_3, soluție diluată (20%) - eprubetă	Într-o eprubetă, introduceți 1g de fenol și câteva picături de apă până se formează un lichid uleios omogen. Peste acesta turnați în picătură, agitând și răcind, soluție de acid azotic. Vărsați produsul obținut într-un pahar cu apă. Cu ajutorul unei pipete treceți uleiul separat în altă eprubetă cu apă. Mirosiți.		Nitrofenolii au miros de ..... și culoare .....

Ⓐ	Ⓑ
.....1) $CH_3-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{(lumină)}$	a) C_4H_9Br
.....2) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{(CCl_4)}$	b) $C_3H_4Br_2$
	c) $C_2H_4Br_2$
.....3) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2 + HBr \longrightarrow$	d) $C_4H_8Br_2$
	e) $C_3H_4Br_4$
.....4) $CH_3-C\equiv CH + 2Br_2 \xrightarrow{(CCl_4)}$	f) C_2H_5Br
.....5) $HC\equiv CH + 2HBr \longrightarrow$	g) C_4H_7Br

2. Se consideră reacțiile:

① $C_6H_5-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{(lumină)} A$ ② $C_6H_5-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{(FeCl_3)} B + C$

a) Identificați compușii cloruraţi A, B şi C şi indicați în ce relație de izomerie se află.

b) Indicați tipul reacțiilor 1 şi 2.

c) Calculați volumul de toluen necesar obținerii a 506 kg de compus A, dacă randamentul reacției este de 90%. ($\rho_{toluen} = 0,87$ g/cm^3).

3. Un compus monobromurat saturat cu catenă aciclică A are un conținut în brom de 65,04%.

a) Determinați formula moleculară a compusului organic A.

b) Scrieți formulele plane ale izomerilor cu această formulă moleculară şi indicați relația de izomerie dintre aceştia.

c) Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care se pot obține izomerii de la punctul b) din hidrocaburile cu NE = 0 şi NE = 1 care au acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă ca şi izomerii consideraţi. Precizați tipul acestor reacții.

4. Tratată cu clor, în prezența luminii, o hidrocarbură A aromatică mononucleară cu o catenă laterală saturată, ce conține 9,43% hidrogen, formează un compus clorurat B ce conține 40,57% clor.

a) Identificați hidrocarbura A şi compusul clorurat B, scrieți ecuația reacției chimice şi indicați tipul reacției de halogenare.

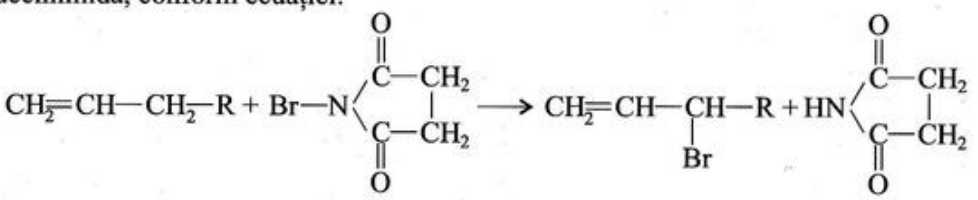
b) Calculați volumul de clor, măsurat la 17°C şi 5,8 atm, necesar obținerii a 35kg de compus B, considerând reacțiile totale.

5. O probă cu masa de 10,28g dintr-o soluție de 1-hexenă în n-hexan decolorează total, în absența luminii şi la rece, 64g de soluție de Br_2 în CCl_4, de concentrație 5%. Determinați:

a) raportul molar n-hexan : 1-hexenă din soluția analizată;

b) concentrația procentuală masică a soluției analizate.

6. Bromurarea unei alchene în poziția alilică se poate realiza şi prin încălzirea alchenei, în soluție de CCl_4, cu N-bromosuccinimidă, conform ecuației:



N-bromosuccinimidă *succinimidă*

Din reacție se obțin şi alți compuşi bromurați.

Scrieți ecuația reacției dintre 1-butenă şi N-bromosuccinimidă şi alegeți variantele corecte referitoare la compusul bromurat obținut.

a) Compusul bromurat obținut este:

A) 1-bromo-1-butenă; B) 2-bromo-1-butenă;
C) 3-bromo-1-butenă; D) 4-bromo-1-butenă.

b) Numărul de izomeri cu formula moleculară a compusului bromurat considerat și catenă aciclică este:

A) 11; B) 8; C) 6; D) 4.

c) Numărul de perechi de izomeri geometrici cu formula moleculară a compusului bromurat considerat și catenă aciclică este:

A) 1; B) 2; C) 3; D) 4.

7. Se consideră reacțiile:

$$\textcircled{1}\ CH_2{=}CH{-}CH_3 + Br_2 \xrightarrow[-HBr]{(t^\circ C)} A \qquad \textcircled{2}\ CH_2{=}CH{-}CH_3 + Br_2 \xrightarrow{(CCl_4)} B$$

a) Identificați compușii bromurați A și B și scrieți ecuațiile celor două reacții chimice.

b) Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la reacțiile considerate.

A) Ambele reacții sunt reacții de substituție.
B) Reacția 1 este o reacție de adiție și reacția 2 este o reacție de substituție.
C) Reacția 1 este o reacție de substituție și reacția 2 este o reacție de adiție.
D) Compușii bromurați A și B sunt izomeri de poziție.
E) Compușii A și B au aceeași NE.
F) Conținutul în carbon al compusului A este mai mare decât conținutul în carbon al compusului B.

8. O probă de n-butan este mai întâi încălzită la temperaturi de 50 - 100°C, în prezență de $AlCl_3$, și apoi este tratată cu brom și iluminată puternic.

Alegeți variantele corecte.

a) Reacțiile care au loc în procesul descris sunt:

A) numai de substituție; B) de transpoziție și de substituție;
C) de transpoziție și de adiție; D) de eliminare și de adiție.

b) În amestecul final se află:

A) doi compuși monobromurați; B) un singur compus monobromurat;
C) patru compuși monobromurați; D) numai n-butan și izobutan.

c) Compusul monobromurat care se află în amestecul final în proporție mai mare este:

A) 2-bromo-2-metilpropan; B) 2-bromobutan;
C) 1-bromo-2-metilpropan; D) toți compușii bromurați se află în aceeași proporție.

9. Se consideră reacția de clorurare fotochimică:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{(300^\circ C)}$$

a) Scrieți formulele plane ale compușilor monoclorurați rezultați din reacție.

b) S-a demonstrat că reactivitatea relativă a atomilor de hidrogen în reacția de clorurare la 300°C este $RCH_2{-}H \rightarrow 1$, $R_2CH{-}H \rightarrow 3$, $R_3C{-}H \rightarrow 4,5$. Cu alte cuvinte, un atom de hidrogen legat de un atom de carbon terțiar este de 4,5 ori mai reactiv decât un atom de hidrogen legat de un atom de carbon primar. Utilizând aceste date, se poate calcula cu aproximație conținutul în izomeri al amestecului rezultat din reacția de clorurare, după următoarele relații:

$$RCH_2Cl: \frac{x\cdot 1\cdot 100}{x\cdot 1+y\cdot 3+z\cdot 4,5} \qquad R_2CHCl: \frac{y\cdot 3\cdot 100}{x\cdot 1+y\cdot 3+z\cdot 4,5} \qquad R_3CCl: \frac{z\cdot 4,5\cdot 100}{x\cdot 1+y\cdot 3+z\cdot 4,5}$$

unde: x = număr de atomi de hidrogen legați de atomi de carbon primari; y = număr de atomi de hidrogen legați de atomi de carbon secundari; z = număr de atomi de hidrogen legați de atomi de carbon terțiari, din molecula alcanului.

***10.** Clorura de alil se obține industrial prin clorurarea propenei la temperaturi ridicate. Știind că s-au introdus în proces 448 m^3 (c.n.) de propenă și că amestecul de reacție este format din 3-cloropropenă (A),

3,3-dicloropropenă (B), 1,2-dicloropropan (C) și propenă (D) în raport molar A : B : C : D = 6:1:1:2, calculați:

a) c_u și c_t; b) masa de clorură de alil obținută.

Test de evaluare

2p **1.1.*** Alegeți varianta corectă pentru fiecare dintre afirmațiile de mai jos. Tăiați variantele incorecte.

a) Din reacția de bromurare la lumină a neopentanului se obține un compus monobromurat / se obțin doi compuși monobromurați.

b) Reacția dintre hidrocarburile nesaturate și acidul bromhidric este o reacție de adiție/substituție.

c) Prin tratarea propinei cu soluție de Br_2 în CCl_4, în exces, se obține un compus dibromurat nesaturat/ tetrabromurat saturat.

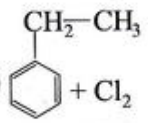
d) Prin tratarea toluenului cu Cl_2 la lumină, se substituie un atom de hidrogen din catena laterală/ nucleul benzenic.

2p **2.2.*** Completați ecuațiile următoarelor reacții de halogenare:

a) $CH_3-CH_2-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow$

b) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{(CCl_4)}$

c) $CH_3-C\equiv C-CH_3 + 2Cl_2 \xrightarrow{(CCl_4)}$

d)  $\xrightarrow{\text{(lumină)}}$

e) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{\text{(lumină)}}$

f) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{(lumină)}}$

2p **3.3.*** Sunt posibili patru izomeri A, B, C, D cu formula moleculară $C_3H_6Br_2$, care se pot obține din sintezele indicate mai jos. Identificați compușii organici din schemele de reacții și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice. Indicați tipul fiecărei reacții.

a) $C_3H_6 \xrightarrow[-HBr]{+Br_2\,(t^\circ C)} a \xrightarrow[-HBr]{+Br_2\,(t^\circ C)} b \xrightarrow{+H_2\,(Ni)} A$

b) $C_3H_6 \xrightarrow{+Br_2\,(CCl_4)} B$

c) $C_3H_4 \xrightarrow{+HBr} c \xrightarrow{+HBr} C$

d) $C_3H_6 \xrightarrow[-HBr]{+Br_2\,(t^\circ C)} a \xrightarrow[\text{(adiție anti-Markovnikov)}]{+HBr} D$

3p **4.4.*** Prin clorurarea metanului la lumină, se obține un amestec format din monoclorometan și diclorometan care conține 80,5% clor. Calculați:

a) raportul molar $CH_3Cl : CH_2Cl_2$ din amestecul de reacție;

b) volumul (c.n.) de Cl_2 necesar obținerii a 441kg de amestec de reacție;

c) masa de amestec de reacție care conține $9{,}033 \cdot 10^{23}$ atomi de clor.

Portofoliu

• Lindanul și DDT-ul sunt compuși clorurați și se numără printre cele mai vechi insecticide utilizate pe scară largă. Deși este un insecticid foarte eficient, utilizarea DDT-ului a trebuit să fie abandonată după ce s-a constatat că el se acumulează în organismul animalelor, inclusiv în organismul uman.

Urme din acest compus clorurat au fost depistate în peștii marini și în sângele animalelor polare.

• Compușii halogenați sunt intermediari importanți în unele sinteze organice. Ei se obțin ușor din toate clasele de hidrocarburi prin reacții de substituție și de adiție și participă la multe reacții din care se obțin compuși organici cu diferite funcțiuni. Din compușii halogenați se pot obține: alcooli, aldehide, cetone, acizi, eteri, nitrili, amine, esteri, alchene, alchine, alchilbenzeni etc.

Informați-vă și identificați procese tehnologice în care apar ca intermediari compuși halogenați. Pentru cazul ales, descrieți succint procesul tehnologic și utilizările produsului finit. Rețineți și problemele legate de poluarea mediului create de compușii halogenați.

2.4. Reacții de alchilare

Reacțiile de alchilare constau în înlocuirea unui hidrogen legat de un atom de carbon dintr-un nucleu aromatic sau de un atom de nemetal din unele grupe funcționale (—NH_2, —OH etc.) cu un alchil. Agenții de alchilare pot fi: compușii halogenați în care atomul de halogen este legat de un atom de carbon saturat, alchenele inferioare, oxidul de etenă etc.

Alchilarea este una dintre metodele utilizate în sinteza organică pentru a mări numărul atomilor de carbon dintr-o moleculă organică.

1. Alchilarea arenelor

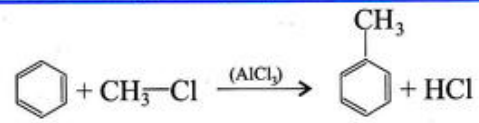
Analizați informațiile din schema 2.4.1., identificați hidrocarburile din schema de reacții prezentată mai jos și scrieți ecuațiile reacțiilor indicate.

Schema 2.4.1.

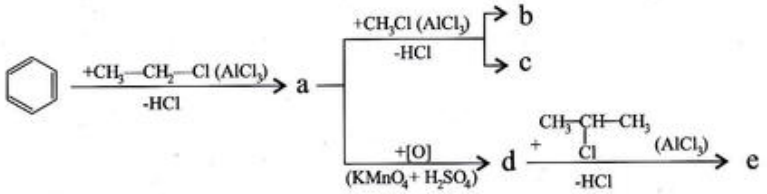
1.1. Alchilarea arenelor cu compuși halogenați (reacție Friedel - Crafts)

Schema generală:	*Condiții:*
Ar—H + R—X → Ar—R + HX R = radical alchil, X = Cl, Br, I	• catalizator ($AlCl_3$, anhidră)

Exemplu:



benzen *toluen*

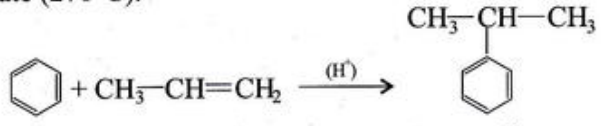


1.2. Alchilarea arenelor cu alchene

Schema generală:	*Condiții:*
Ar—H + C_nH_{2n} → Ar—C_nH_{2n+1}	• catalizator ($AlCl_3$ cu urme de apă, H_3PO_4 pe suport de kieselgur, la 270°C, H_2SO_4).

Procedeele industriale de alchilare a arenelor folosesc, ca agent de alchilare, alchenele inferioare, mai ușor accesibile decât compușii halogenați. Alchenele pot lua parte la reacțiile de alchilare dacă în mediul de reacție există și mici cantități de acid. Această condiție este asigurată de clorura de aluminiu cu urme de apă, care degajă acid clorhidric în urma hidrolizei, de acizii tari (H_2SO_4) sau de acidul fosforic (H_3PO_4) depus pe suport de kieselgur, la temperaturi ridicate (270°C).

Exemplu:



benzen *propenă* *izopropilbenzen*

Identificați alchilbenzenul rezultat din următoarea reacție de alchilare:

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{(H^+)}$$

Recapitulare

Ambalaj realizat din polistiren.

Dacă alchena este în exces, se formează într-o proporție mai mare di-și trialchilbenzenii.

Etilbenzenul și izopropilbenzenul formează prin dehidrogenare stirenul și, respectiv, α-metilstirenul care sunt materii prime importante în industria maselor plastice și a cauciucului sintetic (vezi paragraful 2.7.).

Izopropilbenzenul, numit uzual cumen, se folosește și la obținerea fenolului și a acetonei.

2. Alchilarea aminelor

Schema generală:

$$R{-}NH_2 \xrightarrow[-HX]{+RX} R_2NH \xrightarrow[-HX]{+RX} R_3N \xrightarrow{+RX} R_4N^+X^-$$

R = alchil primar (RCH_2X) sau alchil secundar (R_2CHX)

Condiții:

- mediu bazic (amină în exces).

În reacția cu compușii halogenați de tipul $R{-}CH_2{-}X$ sau $R_2CH{-}X$, atomii de hidrogen din grupa amino sunt substituiți cu radicali alchil. Se formează o nouă legătură covalentă C—N. Intermediar, se obțin halogenuri de alchilamoniu care în prezența aminei în exces cedează protoni, generând amina alchilată.

Exemplu:

$$\underset{\text{metilamină}}{CH_3{-}NH_2} + \underset{\text{iodometan}}{CH_3{-}I} \longrightarrow \underset{\text{iodură de dimetilamoniu}}{CH_3{-}\overset{+}{N}H_2{-}CH_3\,]I^-} \xrightarrow[-CH_3NH_4I]{+CH_3NH_2} \underset{\text{dimetilamină}}{CH_3{-}NH{-}CH_3}$$

sau simplificând:

$$\underset{\text{metilamină}}{CH_3{-}NH_2} + CH_3I \xrightarrow[-HI]{} \underset{\text{dimetilamină}}{CH_3{-}NH{-}CH_3}$$

În exces de compus halogenat reacția poate continua rezultând amine terțiare și săruri cuaternare de amoniu.

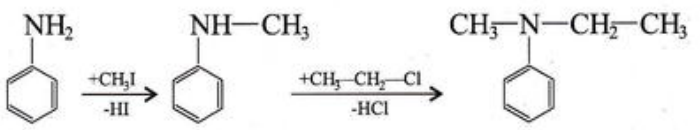
Exemplu:

$$\underset{\text{dimetilamină}}{CH_3{-}NH{-}CH_3} + CH_3{-}I \xrightarrow[-HI]{} \underset{\text{trimetilamină}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{N}}}{-}CH_3}$$

$$\underset{\text{trimetilamină}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{N}}}{-}CH_3} + CH_3{-}I \longrightarrow \underset{\text{iodură de tetrametilamoniu (sare cuaternară de amoniu)}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\overset{\uparrow}{N}}}}{-}CH_3\,]I^-}$$

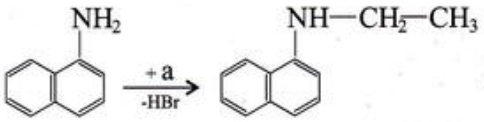
Reacția reprezintă și o metodă de obținere a aminelor secundare și terțiare care conțin în moleculă radicali diferiți.

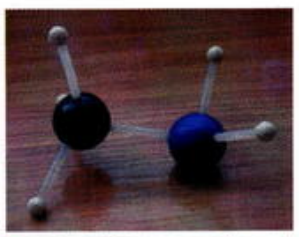
Exemplu:



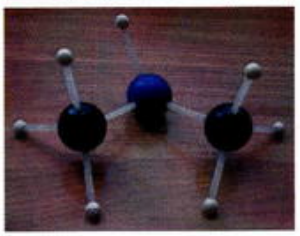
fenilamină (anilină) — *N-metilfenilamină (N-metilanilină)* — *N-etil-N-metilfenilamină (N-etil-N-metilanilină)*

Identificați compușii organici a și b din următoarea transformare:

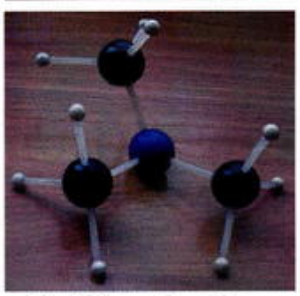




A



B



C

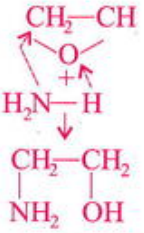
Modelele moleculelor de metilamină (A), dimetilamină (B), trimetilamină (C)

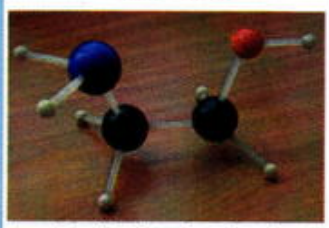
Info plus...

• Etilenoxidul (p.f.=+12°) se conservă în cilindri de oţel. Este toxic. Serveşte ca materie primă pentru numeroase sinteze şi ca insecticid pentru gazarea spaţiilor închise.

• Etilenglicolul se foloseşte la fabricarea polietilenteraftalatului (PET) şi ca agent antigel.

Jaluzele verticale confecţionate din fibre poliesterice.





Modelul moleculei de monoetanolamină

3. Alchilări cu oxid de etenă

Oxidul de etenă se obţine industrial prin oxidarea etenei cu oxigen, la 250 - 400°C în prezenţa argintului drept catalizator.

$$CH_2{=}CH_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{(Ag,\ 375°C)} CH_2{-}CH_2 \quad (O)$$

etenă — *oxid de etenă*

Legătura C—O din oxidul de etenă se desface uşor sub influenţa mai multor reactanţi (H_2O, NH_3, R—OH, Ar—OH, R—NH_2 etc.), conform schemei generale:

$$CH_2{-}CH_2\ (O) + H{-}X \longrightarrow CH_2(OH){-}CH_2(X)$$

Exemplu:

$$CH_2{-}CH_2\ (O) + H_2O \xrightarrow{(H^+ \text{ sau } HO^-)} CH_2(OH){-}CH_2(OH)$$

oxid de etenă — *1,2-etandiol (etilenglicol)*

În aceste reacţii, se introduce grupa etoxi (—CH_2—CH_2—O—) într-o moleculă şi se formează noi legături covalente O—C sau O—N. Aceste reacţii se mai numesc reacţii de etoxilare sau etoxilări, iar în cazul introducerii într-o moleculă a mai multor grupe etoxi, polietoxilări.

3.1. Alchilarea amoniacului şi a aminelor cu oxid de etenă

❍ Oxidul de etenă reacţionează foarte uşor cu amoniacul (NH_3).

Din reacţia oxidului de etenă cu o soluţie apoasă de amoniac, rezultă un amestec de mono-, di- şi trietanolamină.

$$CH_2{-}CH_2\ (O) + NH_3 \longrightarrow NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

oxid de etenă *amoniac* — *monoetanolamină*

$$CH_2{-}CH_2\ (O) + NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \longrightarrow NH(CH_2{-}CH_2{-}OH)_2$$

oxid de etenă — *monoetanolamină* — *dietanolamină*

$$CH_2{-}CH_2\ (O) + NH(CH_2{-}CH_2{-}OH)_2 \longrightarrow N(CH_2{-}CH_2{-}OH)_3$$

oxid de etenă — *dietanolamină* — *trietanolamină*

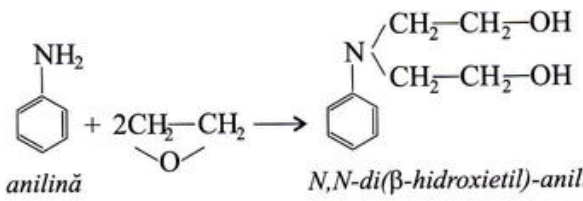
Compoziţia amestecului de reacţie depinde de raportul molar dintre oxidul de etenă şi amoniac. La un exces mare de amoniac se obţine în cantitate mare monoetanolamina.

Industrial, cel mai folosit produs este trietanolamina, în special pentru îndepărtarea dioxidului de carbon (CO_2) şi a hidrogenului sulfurat (H_2S) din gazele industriale.

❍ Prin etoxilarea anilinei, se pot lega de grupa amino (-NH_2) una sau două grupe etoxi (—CH_2—CH_2—O—), conform ecuaţiilor:

$$C_6H_5{-}NH_2 + CH_2{-}CH_2\ (O) \longrightarrow C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

anilină — *N-(β-hidroxietil)-anilină*

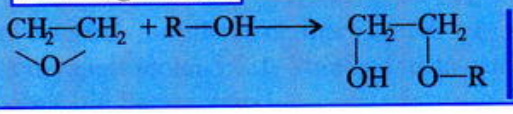


anilină *N,N-di(β-hidroxietil)-anilină*

3.2. Alchilarea alcoolilor cu oxid de etenă

❍ Etoxilarea alcoolilor inferiori

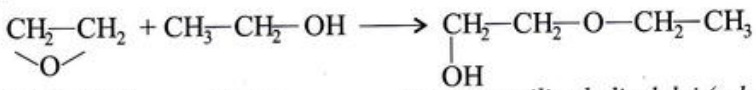
Schema generală:



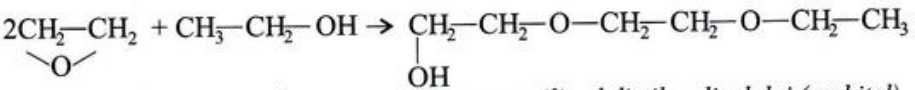
Condiții:
- temperatură 150°C
- presiune 17-18 atm

Oxidul de etenă reacționează cu alcoolii inferiori conducând la monoeteri ai glicolului (HO—CH_2—CH_2—O—R), numiți tehnic celosolvi, sau monoeteri ai dietilenglicolului (HO—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—OR), numiți tehnic carbitoli.

Exemplu:



oxid de etenă *etanol* *eter monoetilic al glicolului (celosolv)*



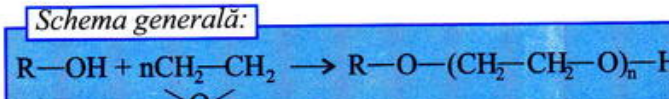
oxid de etenă *etanol* *eter monoetilic al dietilenglicolului (carbitol)*

Diluanți

Celosolvii și carbitolii sunt solvenți foarte buni, fiind folosiți în industria de lacuri și vopsele, în special lacuri pe bază de nitroceluloză, în vopsitorie, în industria textilă, în cosmetică etc.

❍ Polietoxilarea alcoolilor grași

Schema generală:

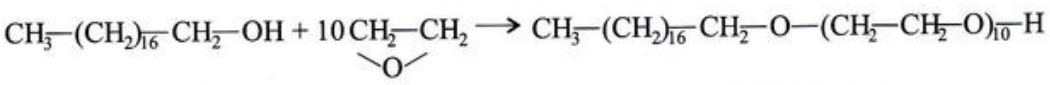


Condiții:
- temperatură 170°C
- presiune 3,5 atm

Prin acțiunea oxidului de etenă asupra alcoolilor grași se obțin produși polietoxilați, denumiți alchilpoliglicoeteri.

În funcție de raportul molar oxid de etenă: alcool gras, se obțin produși cu diferite grade de etoxilare.

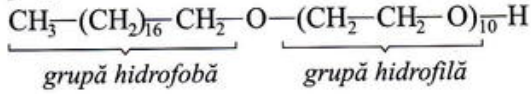
Exemplu:



1-octadecanol *alcool polietoxilat*

Moleculele alcoolilor grași polietoxilați conțin două grupe cu afinități diferite față de apă și de aceea sunt substanțe tensioactive.

Exemplu:

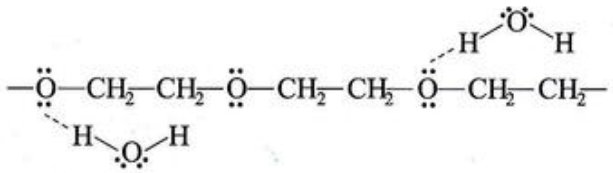


grupă hidrofobă *grupă hidrofilă*

Info plus...

Dacă numărul atomilor de carbon din restul hidrofob este n, atunci, pentru obținerea de emulgatori în industria textilă, se folosește un grad de etoxilare redus, de n/3, iar pentru spălatul lânii și ca agent de umectare se utilizează un grad de etoxilare mediu, de n/2. Gradele mari de etoxilare, de la 1 - 1,5n, se întâlnesc la detergenții pentru rufe fine.

Atomii de oxigen eterici pot realiza legături de hidrogen cu moleculele apei și, de aceea, grupa polieterică este o grupă hidrofilă.



Gradul de etoxilare depinde de domeniul de utilizare a compusului polietoxilat. Alcoolii grași polietoxilați sunt utilizați ca emulgatori, detergenți neionici, agenți de umectare, agenți de dispersie etc.

Aplicații

1. Înscrieți în spațiul liber din stânga numerelor de ordine ale reacțiilor de alchilare din coloana A litera care corespunde produșilor de reacție din coloana B.

A

.....1) $C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{(H_2SO_4)}$

.....2) $C_6H_6 + CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{(H_2SO_4)}$

.....3) $C_6H_6 + CH_3{-}C(CH_3){=}CH_2 \xrightarrow{(H_2SO_4)}$

.....4) $3C_6H_6 + CHCl_3 \xrightarrow[-3HCl]{AlCl_3}$

.....5) $2C_6H_6 + CH_2(Cl){-}CH_2(Cl) \xrightarrow[-2HCl]{AlCl_3}$

B

a) $C_6H_5{-}C(CH_3)_2{-}CH_3$

b) $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}C_6H_5$

c) $C_6H_5{-}CH(C_6H_5){-}C_6H_5$

d) $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3$

e) $C_6H_5{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$

2. Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la monoalchilbenzenul A obținut prin alchilarea benzenului cu propenă.

a) Hidrocarbura A este propilbenzenul.

b) Hidrocarbura A are formula moleculară C_9H_{12}.

c) Hidrocarbura A are în moleculă șase atomi de carbon terțiari, doi atomi de carbon primari și unul cuaternar.

d) În molecula hidrocarburii A, sunt șase electroni π.

e) Hidrocarbura A este o hidrocarbură saturată.

f) Diferența dintre conținutul în carbon și conținutul în hidrogen, exprimate în procente de masă, este 80.

3. O arenă mononucleară cu o catenă laterală saturată A, care conține 10% H, este intermediar în următoarea sinteză:

$$C_6H_6 \xrightarrow{+a\ (H_2SO_4)} A \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(lumină)} B \xrightarrow[-HCl]{(KOH\ în\ etanol,\ t°C)} C$$

a) Identificați compușii A, B, C și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Indicați tipul fiecărei reacții chimice.

c) Indicați structura izomerilor hidrocarburii aromatice A și identificați izomerul care nu poate da reacția de dehidrogenare și care formează prin clorurare în prezență de $AlCl_3$ un singur compus monoclorurat.

4. Benzenul se alchilează, în prezența unui acid drept catalizator, cu o alchenă A cu catenă ramificată și rezultă o arenă B care conține 89,55% C.

a) Identificați hidrocarburile A și B și scrieți ecuația reacției de alchilare.

b) Calculați conținutul în carbon, exprimat în procente de masă, al unui amestec de benzen și B în care cele două hidrocarburi se află în raport molar C_6H_6 : B = 1:4.

*c) Calculați masa de benzen introdusă în procesul de alchilare și masa de benzen recuperată după reacție, dacă s-au obținut 26,8 kg de hidrocarbură B și dacă c_u = 80% și c_t = 85%.

5. Prin alchilarea benzenului cu etenă, în vederea obținerii etilbenzenului, se obține un amestec ce conține etilbenzen, dietilbenzen și benzen în raport molar 5:2:1. Știind că toată cantitatea de etenă introdusă în proces se transformă, alegeți varianta corectă din fiecare item.

a) Raportul molar inițial benzen : etenă este:

A) 8:9; B) 4:5; C) 9:8; D) 6:7.

b) Raportul masic inițial benzen : etenă este:

A) 63:156; B) 156:63; C) 1:63; D) 1:2.

*c) Conversia utilă și conversia totală sunt:

A) c_u = 50%, c_t = 60%; C) c_u = 62,5%, c_t = 87,5%;

B) c_u = 90%, c_t = 95%; D) c_u = 80%, c_t = 90%.

d) Masa de etilbenzen obținută, dacă s-au introdus în proces 1418,18 L de benzen ($\rho_{C_6H_6}$ = 0,88 g/cm^3), este:

A) 848 kg; B) 1728 kg; C) 1060 g; D) 1060 kg.

***6.** Mulți agenți de suprafață se obțin prin polietoxilarea unor compuși organici (alcooli grași, alchilfenoli, acizi etc.), conform schemei generale:

$$-OH + n\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow -O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$$

Scrieți formulele plane ale compuși polietoxilați obținuți din:

a) 1-hexadecanol ($CH_3-(CH_2)_{14}-CH_2-OH$) și 20 de moli de oxid de etenă;

b) p-nonilfenol ($CH_3-(CH_2)_8-$ $-OH$) și 8 moli de oxid de etenă;

c) acid oleic ($CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$) și 6 moli de oxid de etenă.

***7.** Se consideră următoarele sinteze:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2-OH + 20\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow A$$

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2-OH + 6\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow B \xrightarrow{+SO_3} C \xrightarrow[-H_2O]{+NaOH} D$$

Compușii polietoxilați A și D sunt substanțe tensioactive cu aceeași putere de spălare.

a) Identificați compușii polietoxilați A și D și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Indicați clasa de detergenți (anionici, cationici, neionici) din care fac parte substanțele tensioactive A și D.

c) Calculați masa de compus A și masa de compus D, dacă oxidul de etenă necesar polietoxilării se obține, în ficare caz, din 41 m^3 de etenă, măsurați la 37°C și 6,2 atm, și reacțiile sunt totale.

***8.** În compoziția multor creme se află, ca agent de emulsionare, un compus organic A obținut prin etoxilarea amoniacului, care conține 9,396% N.

a) Identificați compusul etoxilat A și verificați prezența lui în cremele cosmetice pe care le folosiți, citind informațiile de pe etichetă.

b) Calculați volumul (c.n.) de amoniac și masa de oxid de etenă necesare obținerii a 596kg de compus etoxilat A, dacă randamentul cu care se consumă ambii reactanți este de 80%.

*9. Prin tratarea anilinei cu oxid de etenă se obține un compus organic A cu compoziția procentuală de masă: 70,073% C, 8,029% H, 11,678% O, 10,218% N.

a) Identificați compusul A.

b) Calculați masa de compus etoxilat A care se obține din 911,76 mL de anilină ($\rho_{anilină}$ = 1,02 g/cm^3), considerând reacțiile totale.

Test de evaluare

4p **1.*** Completați ecuațiile reacțiilor de mai jos și indicați câte o utilizare pentru fiecare produs de reacție.

a) $C_6H_6 + CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{(H_2SO_4)}$

b) $C_6H_5-NH-CH_3 + CH_3Br \longrightarrow$

c) $NH_3 + 3CH_2-CH_2 \longrightarrow$ (O)

d) $CH_3-(CH_2)_{14}-CH_2-OH + 10CH_2-CH_2 \longrightarrow$ (O)

3p **2.*** Se consideră schema de reacții:

etan → etenă → etanol
etenă → oxid de etenă
etanol, oxid de etenă → celosolv

a) Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice și indicați reactanții și condițiile de reacție.

b) Indicați domeniile de activitate în care se utilizează celosolvul.

c) Calculați masa de celosolv ce poate fi obținută din 254,2 L de etan, măsurați 37°C și 5 atm, considerând reacțiile totale.

2p **3.*** Înscrieți în spațiul liber varianta din paranteză care completează corect fiecare afirmație referitoare la arena mononucleară cu o catenă laterală saturată care are raportul dintre masa atomilor de carbon și masa atomilor de hidrogen din moleculă egal cu 9,6.

a) Are formula moleculară ..... (C_8H_{10}/C_9H_{12}).

b) Se obține prin alchilarea benzenului, în mediul acid, cu ..... (etenă/propenă).

c) Se utilizează la obținerea ..... (fenolului și acetonei/polistirenului).

d) Formează prin clorurare în prezență de $FeCl_3$ ..... (unul/doi) compuși monoclorurați.

Notă: 1 punct din oficiu

Portofoliu

Compușii polietoxilați au multe utillizări. Se află în compoziția multor produse cosmetice și de uz casnic: creme, unguente, șampon, detergenți pentru rufe, vase de bucătărie, geamuri, covoare etc. Citiți eticheta mai multor produse și identificați în compoziția lor compușii polietoxilați. Aflați mai multe informații despre structura, proprietățile și utilizările acestor compuși. Rețineți și aspectele legate de acțiunea acestor produse asupra organismului uman și asupra mediului natural. Aveți în vedere și biodegrabilitatea acestor compuși.

Prezentați toate aceste informații într-un referat.

2.5. Reacții de nitrare și de sulfonare ale compușilor aromatici

Știați că...

Nitrarea este unul dintre cele mai vechi procese folosite în industria chimică organică. Se aplică pe scară industrială de peste 100 de ani.

Reacțiile de nitrare și de sulfonare ale compușilor aromatici sunt reacții de substituție. Prin înlocuirea unui hidrogen dintr-un nucleu benzenic cu —NO_2 se obține un nitroderivat aromatic (Ar—NO_2), iar prin înlocuirea unui hidrogen cu —SO_3H se obține un acid arilsulfonic (Ar—SO_3H).

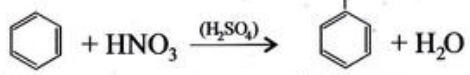
1. Reacția de nitrare

Analizați informațiile din schema 2.5.1. și din paragraful 2.1., identificați compușii organici A și B, reactanții și condițiile de reacție din sinteza prezentată mai jos și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

Schema 2.5.1.

Schema generală:	*Condiții:*
$Ar—H + HNO_3 \longrightarrow Ar—NO_2 + H_2O$	• amestec nitrant (amestec de soluții concentrate de HNO_3 și H_2SO_4), numit și amestec sulfonitric; • temperatura: 50 - 60°C.

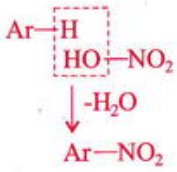
În reacția de nitrare a compușilor aromatici, reactantul este acidul azotic (HNO_3), iar catalizatorul este acidul sulfuric (H_2SO_4).

Exemplu: 

benzen *nitrobenzen*

$C_6H_6 \longrightarrow$ A (hidrocarbură cu NE = 4, care conține 8,69% H) $\longrightarrow$ B (compus organic cu NE = 7, compoziția: 37% C, 2,2% H, 18,5% N, 42,29% O)

Recapitulare



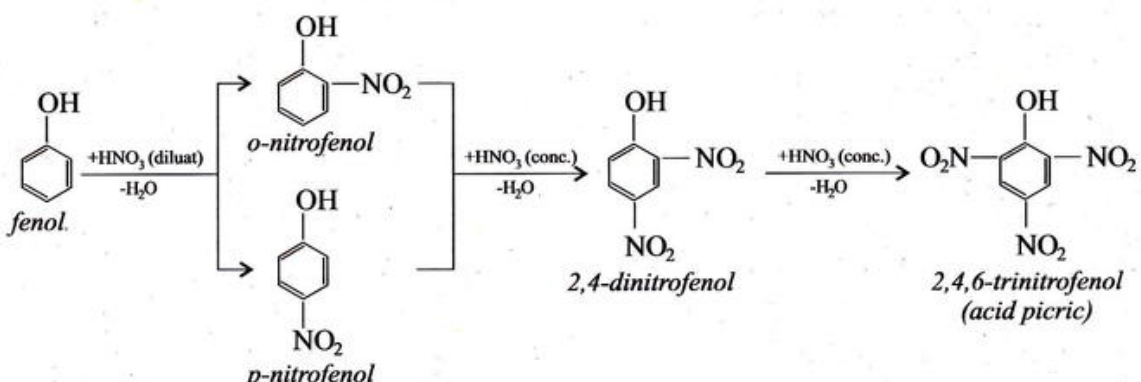
Info plus...

Nitrobenzenul a fost obținut prima dată de E. Mitscherlich, în 1834. Este un lichid slab gălbui, cu miros plăcut de migdale amare, insolubil în apă, solubil în alcool sau eter. Este utilizat la fabricarea anilinei, a unor intermediari în industria coloranților și a medicamentelor. Datorită mirosului său, este utilizat în industria cosmetică, fiind cunoscut sub numele de "esență de mirban".

La compușii aromatici ce au substituenți grefați pe nucleul aromatic, orientarea și condițiile reacției de nitrare depind de natura substituentului.

❍ De exemplu, grupa hidroxil (—OH) din fenol, fiind un substituent de ordinul I, activează nucleul aromatic și orientează reacția de substituție în pozițiile orto și para față de ea.

Astfel, fenolul reacționează cu o soluție diluată de acid azotic (HNO_3), la temperatura obișnuită, conducând la un amestec de o-nitrofenol și p-nitrofenol. Cu acidul azotic mai concentrat se obține 2,4-dinitrofenolul și apoi 2,4,6-trinitrofenolul.



Știați că...

Acidul picric a fost obținut în 1771 de chimistul englez Peter Woulfe prin tratarea cu acid azotic a pigmentului extras din indigo. A fost primul colorant sintetic și a fost folosit drept vopsea galbenă.

În 1885, chimistul francez Jean - Baptiste André Dumas a realizat că acidul picric este foarte exploziv.

J.B. André Dumas

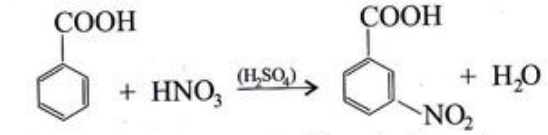
Din cauza caracterului acid accentuat, 2,4,6-trinitrofenolul se numește și acid picric (vezi paragraful 3.2.).

Efectuați experimentul A din fișa de laborator 2.5.2. de la pagina 56.

La temperatura obișnuită, nitrofenolii sunt substanțe solide de culoare galbenă.

Acidul picric este o substanță explozivă și, din acest motiv, obținerea și manipularea lui sunt periculoase. Se utilizează la obținerea explozivilor și a vopselelor de culoare galbenă. Are proprietăți antiseptice și se utilizează în medicină la tratarea externă a arsurilor ușoare.

❍ Grupa carboxil (—COOH) din acidul benzoic (C_6H_5—COOH), fiind un substituent de ordinul II, orientează reacția de nitrare în poziția meta față de ea și dezactivează nucleul benzenic. De aceea, nitrarea acidului benzoic necesită condiții mai energice de lucru (temperaturi mai ridicate și concentrații mai mari ale acizilor sulfuric și azotic).



acid benzoic *acid m-nitrobenzoic*

Produșii de nitrare ai compușilor aromatici sunt utilizați la obținerea aminelor aromatice, a intermediarilor din sinteza coloranților, a explozivilor etc.

2. Reacția de sulfonare

Analizați informațiile din schema 2.5.3., identificați compușii organici din schema de reacții prezentată mai jos și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

Recapitulare

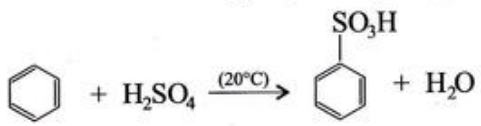
Schema 2.5.3.

Schema generală:	*Condiții:*
$Ar—H + H_2SO_4 \rightarrow Ar—SO_3H + H_2O$	• acid sulfuric (H_2SO_4), soluții concentrate sau oleum (amestec de H_2SO_4 și SO_3).

În reacția de sulfonare a compușilor aromatici, reactantul este trioxidul de sulf (SO_3) conținut în oleum sau obținut prin descompunerea acidului sulfuric din soluțiile concentrate.

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

Exemplu:



benzen *acid benzensulfonic*

$$C_6H_6 \xrightarrow{+CH_2=CH_2\,(H^+)} A \xrightarrow{(KMO_4+H_2SO_4)} B \xrightarrow[-H_2O]{+H_2SO_4} C \xrightarrow[-2H_2O]{+2NaOH} D$$

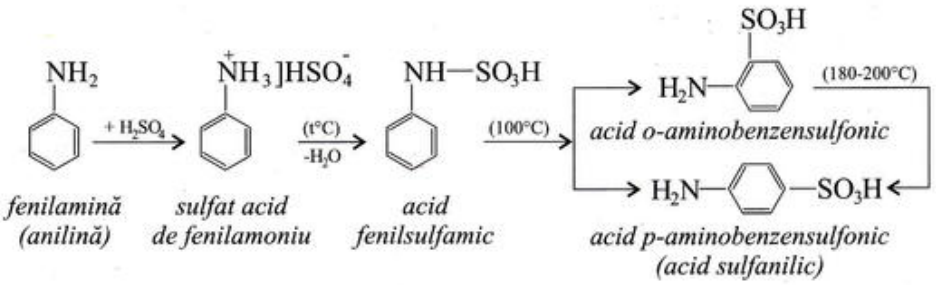
❍ Un caz aparte îl reprezintă sulfonarea anilinei (C_6H_5—NH_2). La tratarea anilinei cu acid sulfuric, are loc mai întâi o reacție de neutralizare.

Acidul sulfuric cedează un proton grupei amino (—NH_2), grupă cu caracter bazic.

Se formează sulfatul acid de fenilamoniu care, prin încălzire timp mai

Textile colorate cu coloranți sintetici

îndelungat la 180 - 200°C, se transformă în final în acidul p-aminobenzensulfonic, numit și acid sulfanilic.



Pe această reacție se bazează obținerea industrială a acidului sulfanilic, care este un intermediar important în industria coloranților.

Produșii de sulfonare ai compușilor aromatici sunt utilizați la obținerea fenolilor, a detergenților anionici, a coloranților etc.

Încorporarea grupelor sulfonice în molecula unui colorant asigură solubilitatea colorantului în apă și, în anumite situații, fixarea colorantului pe fibră.

Aplicații

1. Scrieți în spațiul liber cuvântul din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

a) Reacțiile de nitrare și de sulfonare ale compușilor aromatici sunt reacții de ..... (adiție/substituție).

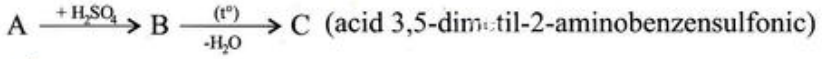
b) În reacția de sulfonare, ... (hidrogenul, carbonul) din nucleul benzenic este substituit cu ..... ($—NO_2$/$—SO_3H$).

c) Reactantul în reacția de nitrare a compușilor aromatici este ..... (H_2SO_4/HNO_3).

d) Compusul organic rezultat prin nitrarea fenolului cu soluție concentrată de acid azotic, în exces, conține ..... (18,34%/15,21%), procente de masă, azot.

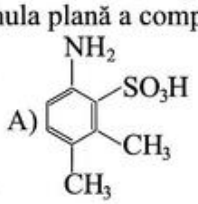
e) Acidul sulfanilic se obține prin tratarea ..... (fenolului/fenilaminei) cu acid sulfuric ..... (la rece/la temperaturi de 180 - 200°C).

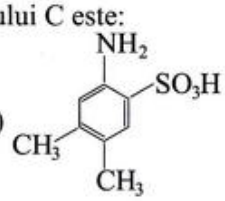
***2.** Se consideră reacția de sulfonare a unei amine aromatice A:

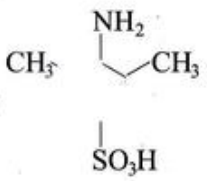


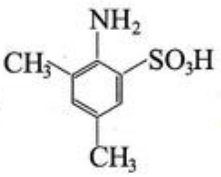
Pentru fiecare item, alegeți varianta corectă.

a) Formula plană a compusului C este:

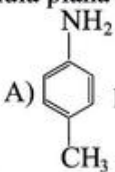
A) 

B) 

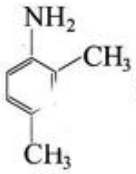
C) 

D) 

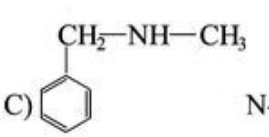
b) Formula plană și denumirea aminei A sunt:

A) 

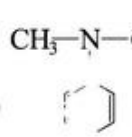
p-toluidină;

B) 

2,4-dimetilfenilamină;

C) 

N-metil-benzilamină;

D) 

N,N-dimetilanilină.

c) Compusul B este:

A) un acid sulfonic; B) un acid aminosulfonic;

C) sulfat acid de 2,4-dimetil-fenilamoniu; D) o bază.

d) Reacția de sulfonare este orientată în poziția orto față de grupa amino deoarece:

A) radicalii metil (—CH_3) sunt substituenți de ordinul II;

B) grupa —SO_3H este întotdeauna orientată în poziția orto față de grupa amino;

C) grupa amino (—NH_2) este un substituent de ordinul I cu efect de orientare mai pronunțat decât radicalul metil, iar poziția para față de grupa amino este ocupată;

D) grupele cu caracter acido - bazic diferit ocupă întotdeauna poziții vecine.

3. Se consideră reacția de nitrare a fenolului conform ecuației:

$$C_6H_5—OH + aHNO_3 \rightarrow Z + aH_2O$$

unde Z este produsul de nitrare a fenolului ce conține 15,217% N, procente de masă.

a) Identificați compusul Z și coeficientul a, scrieți ecuația reacției chimice și indicați condițiile de reacție.

b) Calculați masa de fenol, de puritate 95%, necesară obținerii a 36,8 kg de compus Z, dacă randamentul reacției este de 94%.

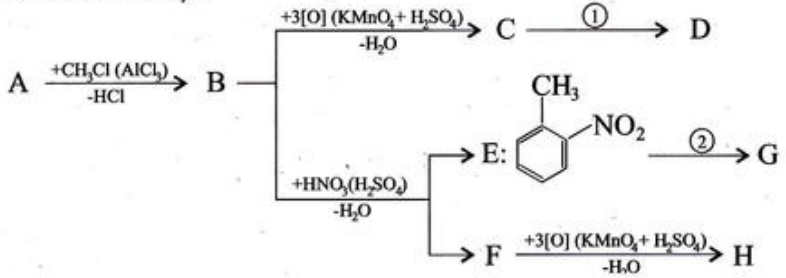
***4.** O probă de acid benzoic cu masa de 48,8 kg este tratată cu 80 kg de amestec nitrant ce conține 63% acid azotic, în vederea obținerii acidului m-nitrobenzoic. Cunoscând c_u=75% și c_t=87,5%, calculați:

a) masa de acid m-nitrobenzoic rezultată din reacție;

b) concentrația procentuală în acid azotic a soluției apoase rezultate după separarea compușilor organici.

***5.** Calculați masa de acid sulfanilic obținută din 40 g de anilină de puritate 93%, dacă randamentul sulfonării este de 90%.

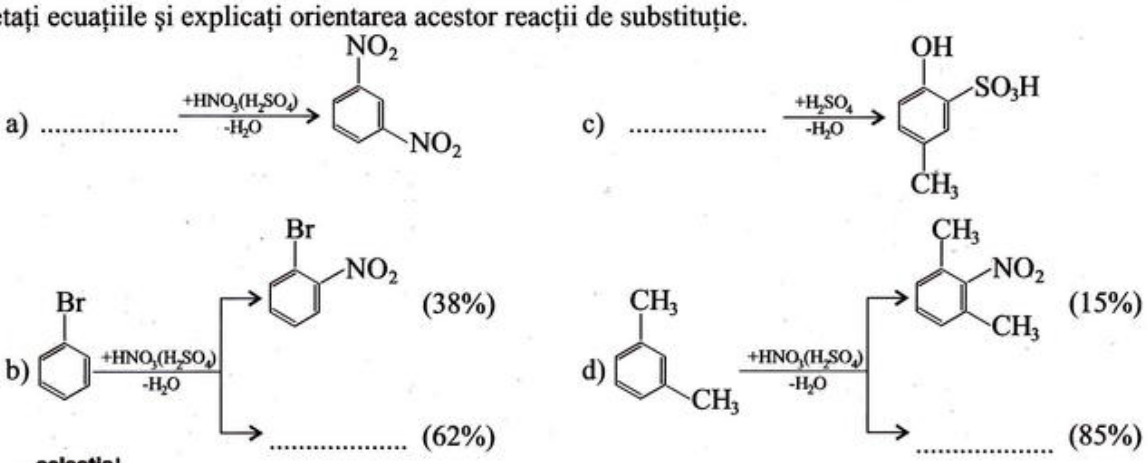
6. Se consideră schema de reacții:



unde compușii organici D, G și H sunt izomeri de poziție.

Identificați compușii organici A, B, C, D, E, F, G, H și reactanții pentru reacțiile 1 și 2 și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

7. Identificați compușii organici care lipsesc din ecuațiile reacțiilor de nitrare și de sulfonare de mai jos. Completați ecuațiile și explicați orientarea acestor reacții de substituție.



2.6. Reacții de hidrogenare și reducere

În general, reacțiile de adiție a hidrogenului la legăturile multiple omogene (C=C, C≡C etc.) sunt considerate reacții de hidrogenare, iar reacțiile de adiție a hidrogenului la legăturile multiple eterogene (C=O, C≡N etc.) sunt considerate reacții de reducere.

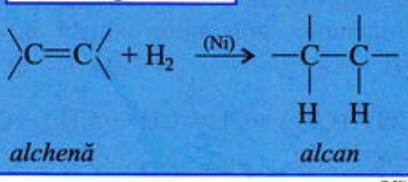
1. Reacția de hidrogenare

Analizați informațiile din schema 2.6.1. și completați ecuațiile reacțiilor prezentate mai jos. Indicați denumirea reactanților și a produșilor de reacție.

Schema 2.6.1.

1.1. Hidrogenarea alchenelor

Schema generală:



Condiții:

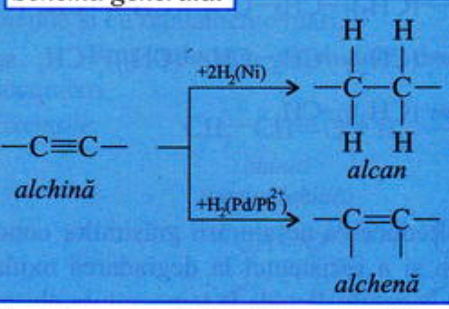
- catalizatori: Ni, Pt, Pd;
- temperaturi și presiuni normale sau mărite în funcție de reactivitatea substratului organic.

Exemplu: $CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{(Ni)} CH_3{-}CH_3$

etenă — *etan*

1.2. Hidrogenarea alchinelor

Schema generală:



Condiții:

- catalizatori: Ni, Pt, Pd;
- temperaturi și presiuni normale sau mărite în funcție de reactivitatea substratului organic.

Exemple:

$HC{\equiv}CH + 2H_2 \xrightarrow{(Ni)} CH_3{-}CH_3$

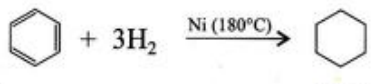
etină — *etan*

$HC{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{(Pd/Pb^{2+})} CH_2{=}CH_2$

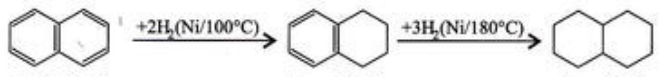
etină — *etenă*

1.3. Hidrogenarea arenelor

Exemple:



benzen — *ciclohexan*



naftalină — *tetralină* — *decalină*

Recapitulare

a) ..... + $H_2 \xrightarrow{(Ni)} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$

b) $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + 2H_2 \xrightarrow{(Ni)}$ .....

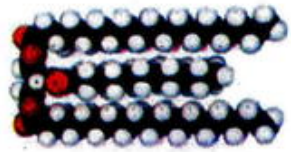
c) ..... + $3H_2 \xrightarrow{Ni\ (180°C)}$ —OH

d) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2 \xrightarrow{(Ni)}$ .....

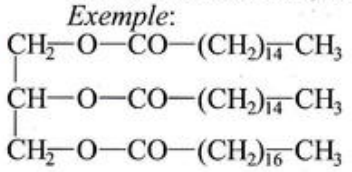
❍ O aplicație practică importantă a reacției de hidrogenare este hidrogenarea grăsimilor vegetale și animale.

Componentele principale ale grăsimilor naturale sunt triacilglicerolii, numiți uzual trigliceride, care sunt esteri ai glicerolului cu acizii grași. Aceștia sunt acizi monocarboxilici cu număr par de atomi de carbon (C_4—C_{24}), cu catenă liniară, saturați sau nesaturați.

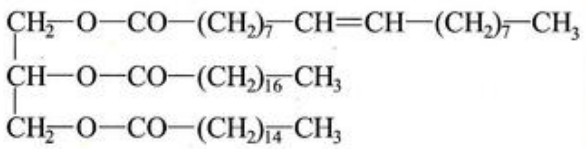
Exemple:



Modelul compact al moleculei unei trigliceride



1,2-dipalmitil-3-stearil-glicerol (dipalmito-stearină)

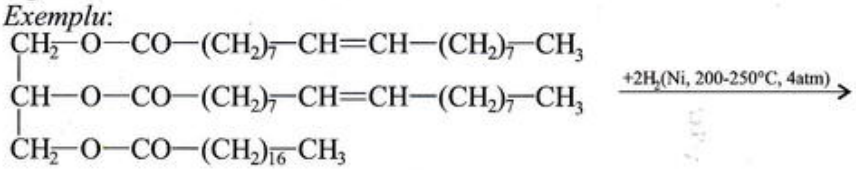


1-oleil-2-stearil-3-palmitil-glicerol (oleo-stearo-palmitină)

În uleiuri, care, de regulă, sunt grăsimi vegetale, predomină radicalii acil (R—CO—) proveniți de la acizii grași nesaturați.

Hidrogenarea grăsimilor constă în adiția hidrogenului la dublele legături C=C.

Exemplu:

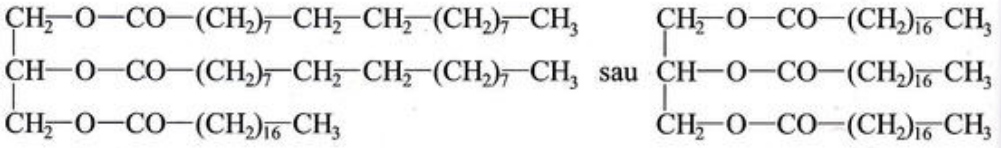


1,2-dioleil-3-stearil-glicerol (dioleo-stearină)

Știați că...

Triacilglicerolii din uleiul de floarea soarelui conțin în proporție de 55-65% acid linolic, 33-36% acid oleic și 5-10% acizi palmitic și stearic. În triacilglicerolii din uleiul de măsline, acidul oleic este prezent în proporție de 80%.

Alimente ce conțin trigliceride



1,2,3-tristearil-glicerol (tristearină)

Reducerea nesaturării grăsimilor conduce la o creștere a temperaturii de topire și a rezistenței la degradarea oxidativă. Astfel, după hidrogenare, uleiurile vegetale, lichide la temperatura obișnuită, devin solide.

Unele uleiuri vegetale hidrogenate sunt utilizate la obținerea margarinei. Margarina sau untul vegetal este o emulsie de grăsime vegetală parțial hidrogenată în lapte, de obicei smântânit, cu adaos de vitamine, coloranți, conservanți, aromatizanți.

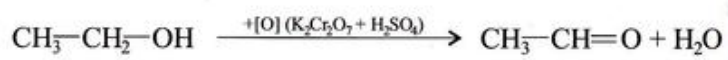
Grăsimile hidrogenate reprezintă și materii prime pentru obținerea săpunului, a unor detergenți, a stearinei, a unor unsori consistente.

2. Reacția de reducere

Alături de alte reacții, reacțiile compușilor organici care au loc cu mărirea conținutului în oxigen sunt considerate reacții de oxidare.

Exemple:

metan (0% O) *metanal (53,33% O)*



etanol (34,78% O) *etanal (36,36% O)*

Reacțiile compușilor organici care au loc cu micșorarea conținutului în oxigen sunt considerate reacții de reducere.

Exemple:

$CH_3—CH=O \xrightarrow{+H_2\,(Ni)} CH_3—CH_2—OH$

etanal (36,36% O) — *etanol (34,78% O)*

$C_6H_5—NO_2 \xrightarrow[(Fe+HCl)]{+6H^+,\,+6e^-} C_6H_5—NH_2 + 2H_2O$

nitrobenzen (26,01% O) — *fenilamină (0% O)*

Reacțiile de reducere sunt, în majoritatea cazurilor, reacții de adiție a hidrogenului la legături multiple eterogene (C=O, C=N, C≡N etc.).

Dintre reacțiile de reducere importante, reținem reducerea aldehidelor, a cetonelor și a nitroderivaților.

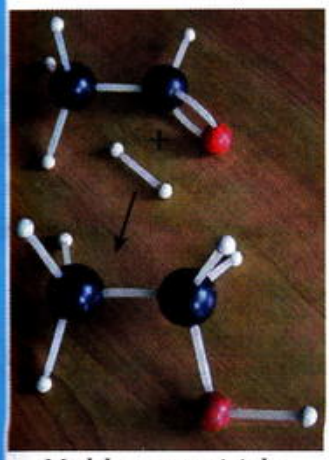
2.1. Reducerea compușilor carbonilici.

Schema generală:	*Condiții:*
$R—CH=O + H_2 \longrightarrow R—CH_2—OH$ (*aldehidă* → *alcool primar*) $R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—R + H_2 \longrightarrow R—\underset{\underset{OH}{\|}}{CH}—R$ (*cetonă* → *alcool secundar*)	• H_2 și catalizatori (Ni, Pt, Pd); • sistem donor de protoni și electroni ($Na+C_2H_5—OH$); • hidruri complexe ($LiAlH_4$, $NaBH_4$) în soluție eterică.

Compușii carbonilici se pot reduce în prezența mai multor reactanți, dintre care mai importanți sunt: hidrogenul molecular (H_2) în prezență de catalizatori (Ni, Pt, Pd) și hidrurile complexe ($LiAlH_4$, $NaBH_4$) în soluție eterică.

În general, reducerile cu hidruri complexe decurg în condiții foarte blânde și cu randamente mari.

Prin reducere, aldehidele dau alcooli primari, iar cetonele alcooli secundari.

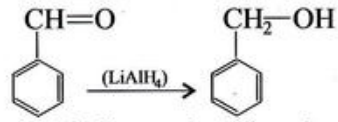


Modelarea reacției de reducere a etanalului

Exemple:

$CH_3—CH=O + H_2 \xrightarrow{(Ni)} CH_3—CH_2—OH$

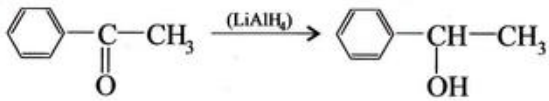
etanal (acetaldehidă) — *etanol (alcool etilic)*



benzaldehidă — *alcool benzilic*

$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 + H_2 \xrightarrow{(Ni)} CH_3—\underset{\underset{OH}{\|}}{CH}—CH_3$

propanonă (acetonă) — *2-propanol*

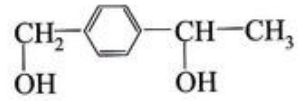


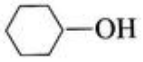
fenil-metil-cetonă (acetofenonă) — *1-feniletanol*

Identificați compușii carbonilici a, b, c din transformările de mai jos și completați ecuațiile reacțiilor de reducere.

a) ..... $\xrightarrow{+H_2(Ni)} CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}}—CH_2$

a

b) ..... (b) $\xrightarrow{(LiAlH_4)}$ 

c) ..... (c) $\xrightarrow{+H_2(Ni)}$ 

Reducerea aldehidelor şi a cetonelor reprezintă o metodă importantă de obţinere a alcoolilor primari şi secundari.

2.2. Reducerea nitroderivaţilor

Schema generală:

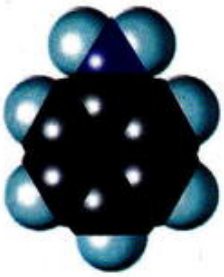
$R{-}NO_2 \xrightarrow{+6H^+,\ +6e^-\ sau\ +3H_2} R{-}NH_2 + 2H_2O$

nitroderivat — *amină primară*

Condiţii:
- sistem donor de electroni şi protoni (Fe+HCl);
- H_2 şi catalizator (Ni, Pt, Pd).

Ştiaţi că...

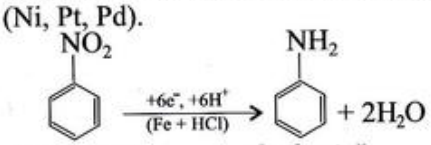
Anilina a fost descoperită prima dată la distilarea uscată a indigoului (Otto Unverdorben, 1826). Mai târziu a fost izolată din gudroanele cărbunilor de pământ (Friedrich Runge, 1834) şi a fost preparată sintetic, pentru prima oară, prin reducerea nitrobenzenului (N.N. Zinin, 1842).



Modelul moleculei de anilină

Nitroderivaţii se reduc la amine primare. Reducerea grupei nitro ($-NO_2$) la grupa amino ($-NH_2$) se poate realiza prin tratarea nitroderivatului cu un sistem format dintr-un donor de electroni (metale: Fe, Zn) şi un donor de protoni (acizi: HCl) sau cu hidrogen molecular (H_2) în prezenţa catalizatorilor de hidrogenare (Ni, Pt, Pd).

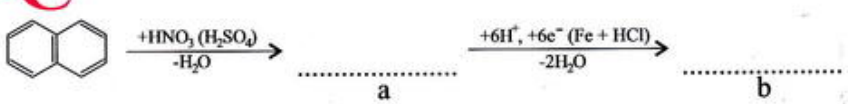
Exemplu:



nitrobenzen — *fenilamină*

Reducerea nitroderivaţilor aromatici, uşor accesibili prin nitrarea directă a hidrocarburilor aromatice, este o metodă importantă de obţinere a aminelor primare aromatice, care sunt utilizate în sinteza coloranţilor (vezi paragraful 2.11).

Completaţi schema de reacţii de mai jos cu formula plană şi denumirea compuşilor organici a şi b.



a) ..... b) .....

Reacţiile de hidrogenare şi reducere sunt procese redox.

Studiaţi următoarele procese redox şi indicaţi rolul hidrogenului. Urmăriţi modelul dat.

a) $\overset{-2\ +1}{CH_2}{=}\overset{-2\ +1}{CH_2} + \overset{0}{H_2} \longrightarrow \overset{-3\ +1}{CH_3}{-}\overset{-3\ +1}{CH_3}$

$\overset{-2}{C} \xrightarrow{+1e^-} \overset{-3}{C}$ reducere, $CH_2{=}CH_2$ = agent oxidant | 2

$\overset{0}{H} \xrightarrow{-1e^-} \overset{+1}{H}$ oxidare, H_2 = agent reducător | 2

b) $CH_3{-}CH{=}O + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH$

c) $CH_3{-}C{\equiv}CH + 2H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_3$

Aplicații

1. Scrieți în spațiul liber din stânga numărului de ordine al fiecărei reacții de hidrogenare din coloana A litera care corespunde produsului de reacție, din coloana B.

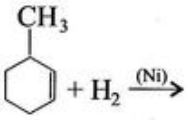
A

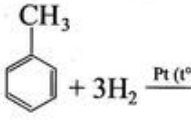
... 1) $CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_3 + H_2 \xrightarrow{(Ni)}$

... 2) $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2 + 2H_2 \xrightarrow{(Ni)}$

... 3) $CH_3-CH(CH_3)-C\equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{(Ni)}$

... 4) $CH_3-CH(CH_3)-C\equiv CH + H_2 \xrightarrow{(Pd/Pb^{2+})}$

... 5)  $+ H_2 \xrightarrow{(Ni)}$

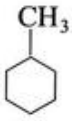
... 6)  $+ 3H_2 \xrightarrow{Pt\ (t^\circ)}$

B

a) $CH_3-CH(CH_3)-CH=CH_2$

b) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

c) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

d) 

e)

f) $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$

2. O probă cu masa de 224g dintr-o hidrocarbură, care are masa molară μ=56 g/mol și catenă aciclică, a consumat la hidrogenare 89,6 L (c.n.) de hidrogen. Subliniați variantele care indică denumirile hidrocarburilor care corespund condițiilor problemei.

a) 1-pentenă; b) cis-2-butenă, c) izobutenă; d) propină;
e) 1,3-butadienă, f) 1-butenă, g) trans-2-butenă.

3. Se consideră alcoolii cu formula moleculară $C_4H_{10}O$:

A $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$ **B** $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$ **C** $CH_3-CH(CH_3)-CH_2(OH)$ **D** $CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$

a) Identificați alcoolii care se pot obține prin reducerea unor compuși carbonilici și scrieți ecuațiile reacțiilor de reducere.

b) Identificați alcoolii care se pot obține prin adiția apei la o alchenă și scrieți ecuațiile reacțiilor de adiție.

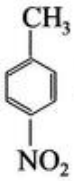
4. Completați ecuațiile următoarelor reacții de reducere sau de hidrogenare:

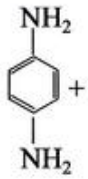
a) $CH_2=CH-CH_2-CH=O + 2H_2 \xrightarrow{(Ni)}$ .....

b*) ..... $\xrightarrow{(LiAlH_4)} C_6H_5-CH(OH)-C_6H_5$

c*) $CH_3-C(CH_3)(CH_3)-CH=O \xrightarrow{(LiAlH_4)}$ .....

d*) ..... $+ 2H_2 \xrightarrow{(Ni)}$ $CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$

e*)  $\xrightarrow[(Fe + HCl)]{+6H^+, +6e^-}$ ..... $+ 2H_2O$

f*) ..... $\xrightarrow[(Fe + HCl)]{+12H^+, +12\bar{e}}$  $+ 4H_2O$

g) $CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3$
$CH-O-CO-(CH_2)_{14}-CH_3$ $+ 2H_2 \xrightarrow{(Ni)}$ .....
$CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$

*5. Izomerii cu formula moleculară C_3H_6O şi catenă aciclică formează în reacţie cu hidrogenul în prezenţă de nichel doi alcooli cu formula moleculară C_3H_8O. Ştiind că enolii, compuşi organici care au grupa —OH legată de un atom de carbon dublu legat, nu sunt stabili, marcaţi cu A (adevărat) afirmaţiile corecte referitoare la compuşii organici consideraţi.

a) Sunt trei izomeri cu catenă aciclică şi formula moleculară C_3H_6O care îndeplinesc condiţiile puse.
b) Cei trei izomeri sunt izomeri de constituţie.
c) Cei trei izomeri sunt izomeri de poziţie.
d) Izomerii cu formula moleculară C_3H_6O au NE = 2.
e) Cei doi alcooli formaţi sunt 1-propanolul şi 2-propanolul.
f) Cei doi alcooli formaţi sunt izomeri de poziţie.
g) Nici un izomer cu formula moleculară C_3H_6O nu este stabil.
h) Izomerii cu formula moleculară C_3H_6O care îndeplinesc condiţiile puse sunt: o aldehidă, o cetonă şi un alcool primar nesaturat.

6. O probă cu masa de 17,72 g dintr-o trigliceridă nesaturată cu masa molară μ=886 g/mol consumă la hidrogenare 896 mL (c.n.) de hidrogen.

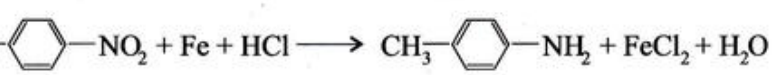
a) Determinaţi nesaturarea echivalentă a trigliceridei.
b) Determinaţi indicele de iod al trigliceridei. Indicele de iod reprezintă masa de iod, exprimată în grame, care se adiţionează la 100g de grăsime.

*7. Pentru obţinerea anilinei se supune reducerii o probă de nitrobenzen cu masa de 615g. Determinaţi randamentul procesului, ştiind că s-au obţinut 455,7g de anilină.

8. Pentru obţinerea α-naftilaminei din α-nitronaftalină se folosesc 224g pilitură de fier şi 900g soluţie de acid clorhidric de concentraţie 36,5%. Calculaţi masa de α-naftilamină obţinută.

9. Studiaţi următoarele procese redox şi stabiliţi coeficienţii:

a) $CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3$

b) 

Notă: structura grupei nitro este $-N\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}$, iar $NO_N = +3\left(C^{-1}-N\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}\right)$.

10. Hidrogenarea parțială a alchinelor la alchene este utilizată la îndepărtarea alchinelor din amestecul de etenă și propenă rezultat din piroliza unor fracții petroliere.

Se supun mai multor analize probe cu volumul de 9,184 L (c.n.) dintr-un amestec ce conține alchene și alchine cu doi și trei atomi de carbon în moleculă și se constată următoarele:

- o probă decolorează cantitativ 4,4 L de soluție de brom de concentrație 0,1 M;
- o altă probă, barbotată printr-un vas cu reactiv Tollens, depune 6,27 g de precipitat cafeniu;
- raportul molar $C_2H_4 : C_3H_6$ din amestec este 10:9.

Determinați:

a) volumul (c.n.) de hidrogen necesar hidrogenării alchinelor dintr-o probă de amestec cu volumul de 918,4 L în prezență de Pd/Pb^{2+};

b) masa unei probe de amestec cu volumul de 91,84 L.

Test de evaluare

2p **1.*** Completați ecuațiile următoarelor reacții de hidrogenare și reducere și indicați condițiile de reacție:

a) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2 + H_2 \longrightarrow$

b) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=O + H_2 \longrightarrow$

c) $CH_2=CH-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 + 2H_2 \longrightarrow$

d) $CH_3-C_6H_4-NO_2 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow$

5p **2.*** Se consideră sintezele:

$C_6H_6 \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow C_6H_5-NH-CH_3$ (A)

$CH\equiv CH \rightarrow [c] \rightarrow d \rightarrow CH_3-CH_2-OH$ (B)

a) Identificați intermediarii și condițiile de reacție și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Caracterizați din punct de vedere chimic compușii A și B (clasa de compuși din care face parte fiecare, denumirea).

c) Calculați masa de compus A care se poate obține din 5 kmoli de benzen, dacă fiecare etapă se desfășoară cu un randament de 90%.

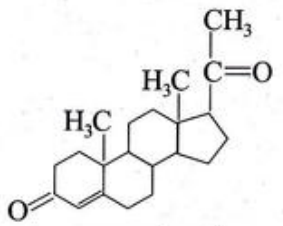
d) Calculați volumul (c.n.) de acetilenă necesar obținerii a 20 kg de soluție de compus B, de concentrație 94%, considerând reacțiile totale.

2p **3.*** Progesterona este hormonul sexual feminin.

a) Determinați formula moleculară și NE a progesteronei.

b) Calculați volumul (c.n.) de hidrogen necesar hidrogenării, în prezență de Ni, a 5 moli de progesteronă.

Notă: 1 punct din oficiu



progesteronă

Portofoliu

Produs de patiserie preparat cu margarină

Documentați-vă și rețineți mai multe informații despre margarină (uleiurile vegetale folosite, condițiile de hidrogenare, produșii de condiționare și efectele lor asupra organismului, aspecte legate de valoarea nutritivă a margarinei).

Întocmiți un referat în care să prezentați toate aceste aspecte.

2.7. Reacții de polimerizare și copolimerizare

Compușii macromoleculari de sinteză din care se fabrică masele plastice și cauciucurile sintetice se obțin prin reacții de polimerizare și copolimerizare.

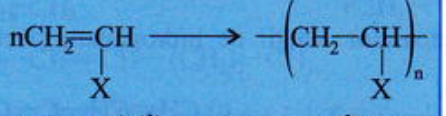
Aceste reacții sunt reacții de adiție repetată.

1. Reacția de polimerizare

Analizați informațiile cuprinse în schema 2.7.1. și completați ecuația reacției de polimerizare prezentată mai jos. Indicați denumirea monomerului și denumirea polimerului.

Schema 2.7.1.

Schema generală:



monomer vinilic — *polimer*

unde n = grad de polimerizare

Condițiile (temperatură, presiune, catalizatori, inițiatori, mediu de reacție, procedeu de polimerizare) sunt foarte diverse și diferă în funcție de monomer și de proprietățile pe care trebuie să le aibă polimerul.

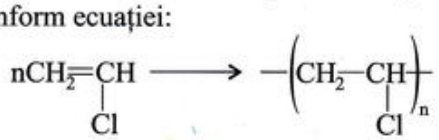
Exemplu:

etenă — *polietenă*

Printre cei mai utilizați polimeri de adiție se numără și policlorura de vinil, poliacrilonitrilul și poliacetatul de vinil.

Obiecte confecționate din PVC

❍ **Policlorura de vinil** este un polimer obținut prin polimerizarea clorurii de vinil, conform ecuației:



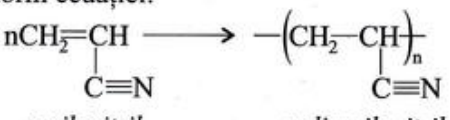
clorură de vinil — *policlorură de vinil*

Masa moleculară a policlorurii de vinil variază între 18.000 și 30.000.

Policlorura de vinil, notată prescurtat PVC, este o masă solidă, relativ dură, se înmoaie la 90 - 95°C și se descompune la temperaturi mai ridicate. Este solubilă în cetone, compuși halogenați și esteri.

PVC-ul este folosit la fabricarea foliilor și covoarelor pentru pardoseli (mușamale, linoleum), a înlocuitorilor din piele pentru încălțăminte și marochinărie, a tuburilor și conductelor pentru instalații sanitare, a diferitelor detalii pentru aparate electrotehnice, a jucăriilor, a tâmplăriei, la izolarea cablurilor electrice etc.

❍ **Poliacrilonitrilul** este un polimer sintetic obținut prin polimerizarea acrilonitrilului, conform ecuației:



acrilonitril — *poliacrilonitril*

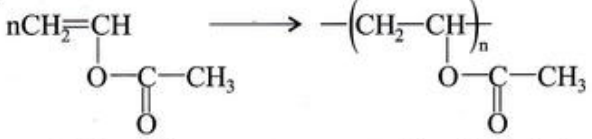
Recapitulare

Articole de îmbrăcăminte și fire din PNA

Masa moleculară variază între 35.000 - 50.000.

Poliacrilonitrilul, numit prescurtat PNA, este utilizat la obținerea fibrelor sintetice. Fibrele acrilice prezintă rezistență mare la purtare, elasticitate, flexibilitate, rezistență la produse chimice și un tușeu bun. Spre deosebire de fibrele naturale, nu sunt hidroscopice (nu reține apa).

❍ **Poliacetatul de vinil** se obține prin polimerizarea acetatului de vinil, conform ecuației:



acetat de vinil *poliacetat de vinil*

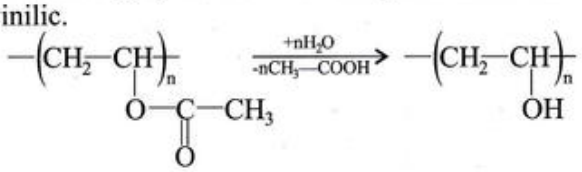
Masa moleculară variază între 10.000 și 100.000.

Poliacetatul de vinil (PAV) este o substanță solidă, netoxică, termoplastică, insolubilă în apă, solubilă în solvenți organici (alcool, benzen, compuși halogenați, cetone etc.).

Produse obținute din poliacetat de vinil

Este folosit la obținerea unor lacuri, emailuri, adezivi, apreturi textile etc.

Prin hidroliza grupelor esterice din poliacetatul de vinil, se obține alcoolul polivinilic.



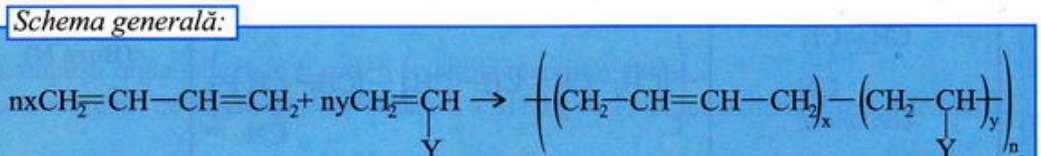
poliacetat de vinil *alcool polivinilic*

În macromoleculele de alcool polivinilic, nu sunt hidrolizate toate grupele esterice. Proprietățile și utilizările alcoolului polivinilic depind de numărul grupelor acetat nehidrolizate.

Alcoolul polivinilic este un compus macromolecular solid, de culoare albă, solubil în apă, glicol, glicerină. Este utilizat ca emulgator, ca adeziv (aracetul) și în multe alte domenii.

2. Reacția de copolimerizare a butadienei cu monomeri vinilici

Schema generală:

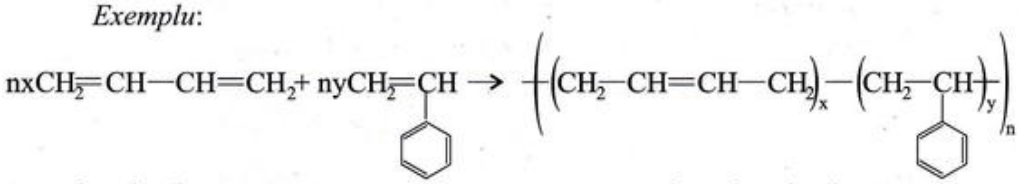


butadienă *copolimer*

Butadiena are proprietatea de a participa la reacții de polimerizare cu unii compuși cu dublă legătură, de tipul CH_2=CH—Y, numiți monomeri vinilici. Acest proces se numește copolimerizare.

Structura acestor copolimeri este complexă, iar raportul molar butadienă: monomer vinilic nu este neapărat 1:1.

Exemplu:



butadienă *stiren* *copolimer butadienă - stiren*

Completați ecuațiile următoarelor reacții de copolimerizare:

a) $nxCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + ny\,CH_2{=}C(CH_3){-}C_6H_5 \rightarrow$ .....

b) nx ..... $+ ny$ ..... $\rightarrow -\left(\left(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right)_x{-}\left(CH_2{-}CH(C{\equiv}N)\right)_y\right)_n-$

Compușii macromoleculari obținuți din butadienă și un monomer vinilic prin copolimerizare au proprietăți de elastomer ca și cauciucul natural și sunt cele mai utilizate cauciucuri sintetice.

În tabelul 2.7.2. sunt prezentate structura și proprietățile specifice ale celor mai importante cauciucuri sintetice de copolimerizare.

Tabelul 2.7.2.

Monomeri	Structura elastomerului	Denumirea (denumirea comercială)	Proprietăți specifice
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ *butadienă* $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$ *stiren*	$-\left(\left(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right)_x{-}\left(CH_2{-}CH(C_6H_5)\right)_y\right)_n-$	Cauciuc butadien - stirenic (Buna S, Carom 35 etc.)	• proprietăți asemănătoare cu ale cauciucului natural;
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ *butadienă* $CH_2{=}C(CH_3){-}C_6H_5$ *α-metilstiren*	$-\left(\left(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right)_x{-}\left(CH_2{-}C(CH_3)(C_6H_5)\right)_y\right)_n-$	Cauciuc butadien-α - metilstirenic (Buna SS, Carom 1500)	• proprietăți asemănătoarea cu ale cauciucului natural;
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ *butadienă* $CH_2{=}CH{-}CN$ *acrilonitril*	$-\left(\left(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right)_x{-}\left(CH_2{-}CH(CN)\right)_y\right)_n-$	Cauciuc butadien-acrilonitrilic (Buza N)	• rezistență la solicitări mecanice; • rezistență la temperaturi mai ridicate; • rezistență la îmbibare cu ulei.

Taste de calculator confecționate din cauciuc

Imagine dintr-o fabrică de anvelope.

Cauciucurile sintetice sunt supuse procesului de vulcanizare și sunt utilizate la fabricarea multor produse: anvelope auto, curele și benzi de transmisie, garnituri de etanșare, tuburi, echipamente electroizolante și de protecție, echipamente sanitare și de laborator, jucării, obiecte de uz casnic etc.

Aplicații

1. Scrieți în spațiul liber varianta din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

a) Prin polimerizarea clorurii de vinil se obține polimerul denumit prescurtat ..... (PNA/PVC).

*b) Cauciucul butadien - acrilonitrilic este un ..... (polimer/copolimer).

c) Poliacetatul de vinil este un ..... (polimer/monomer).

d) Reacțiile de polimerizare și copolimerizare sunt reacții de ..... (transpoziție/adiție repetată).

2. Dacă masa moleculară a poliacrilonitrilului variază între 34980 - 49820, gradul de polimerizare variază între:

A) 200 - 600; B) 660 - 940; C) 700 - 1000; D) 6 - 9.

3. Industrial, clorura de vinil se obține prin două procedee, conform schemelor de reacție:

$$HC\equiv CH \xrightarrow[①]{+a} CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}$$

$$HC_2=CH_2 \xrightarrow[②]{+b} \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow[③]{-a} CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}$$

a) Identificați reactanții a și b și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Indicați tipul fiecărei reacții.

c) Pentru fiecare dintre cele trei reacții, alegeți condițiile de reacție corespunzătoare, dintre următoarele condiții: lumină, solvent CCl_4, soluție în etanol de NaOH, Ni, $HgCl_2$ la 170 - 200°C, 400 - 600°C.

d) Calculați volumele, măsurate la 27°C și 6 atm, și masele de acetilenă și etenă necesare obținerii a 500 kg de policlorură de vinil, considerând reacțiile totale.

4. Materia primă pentru obținerea fibrelor sintetice de tip PNA este metanul, iar etapele procesului chimic sunt:

$$CH_4 + NH_3 + \tfrac{3}{2}O_2 \xrightarrow{(Pt,\ 1000°C)} a + 3H_2O \qquad a + b \xrightarrow{(NH_4Cl,\ Cu_2Cl_2,\ 80°C)} c$$

$$2CH_4 \xrightarrow{(1500°C)} b + 3H_2 \qquad nc \longrightarrow PNA$$

a) Identificați compușii organici a, b, c și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Calculați volumul (c.n.) de metan necesar obținerii a 318 kg de PNA, considerând reacțiile totale.

5. Acrilonitrilul se poate obține din propenă prin amonoxidare, conform ecuației:

$$CH_2=CH-CH_3 + NH_3 + \tfrac{3}{2}O_2 \longrightarrow CH_2=CH-C\equiv N + 3H_2O$$

Calculați masa de poliacrilonitril care se poate obține din aceeași cantitate de propenă care conduce la 378 kg de polipropenă, știind că sinteza polipropenei decurge cu un randament de 90%, iar sinteza poliacrilonitrilului cu un randament de 80%.

6. Acetatul de vinil se obține prin adiția acidului acetic la acetilenă, conform ecuației:

$$HC\equiv CH + CH_3-COOH \xrightarrow{((CH_3COO)_2Zn,\ 250°C)} CH_2=\underset{\displaystyle O-CO-CH_3}{\underset{|}{CH}}$$

a) Compoziția procentuală de masă a poliacetatului de vinil este:

A) 37,21% C; 55,81% O, 6,97% H; B) 55,81% C; 37,21% O, 6,97% H;

C) 68,57% C; 22,85% O, 8,57% H; D) 40% C; 50% O, 10% H.

b) Masa de poliacetat de vinil care se obține din 410 L de acetilenă, măsurați la 17°C și 5,8 atm, dacă randamentul global al procesului este de 95%, este:

A) 8170 kg; B) 8600 g; C) 8,17 kg; D) 8,6 kg.

7. Alegeți afirmațiile corecte referitoare la copolimerul butadienă: stiren, care conține 24,23% stiren.

a) Raportul molar butadienă - stiren este 6 : 1.

b) Conține 15% H.

c) Conține 89,72% C.

d) O probă de copolimer cu masa de 4,28 g reacționează cu 200g de soluție de brom, de concentrație 4,8%.

e) Are masa moleculară 85600, dacă gradul de polimerizare este 200.

8. Se consideră schema de reacții:

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[①]{(H^+)} a \xrightarrow[②]{-H_2(Fe_2O_3)} b$$

$$nxCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + nyb \xrightarrow[③]{} -(C)_n-$$

a) Identificați compușii organici a și b.

b) Determinați raportul molar x : y în care se află cei doi monomeri în compoziția copolimerului $-(C)_n-$, știind că la arderea a 15,92 g de copolimer rezultă 13,68 g de apă.

c) Determinați masa de benzen necesară obținerii a 1592 g de copolimer $-(C)_n-$, dacă randamentele celor trei reacții sunt: η_1=90%, η_2=95%, η_3=80%.

d) Determinați randamentul global al procesului.

9. Oxidarea cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 a unui copolimer A conduce la un amestec echimolecular de compuși organici B și C cu formulele plane:

Ⓑ $HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}COOH$ Ⓒ $HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}COOH$

a) Identificați monomerii din care s-a obținut copolimerul A și justificați denumirea prescurtată ABS pentru acest tip de copolimer.

b) Determinați raportul molar dintre monomeri.

c) Calculați conținutul în azot, procente de masă, al copolimerului A.

10. Se supun polimerizării 625 kg de clorură de vinil, de puritate 95%. Știind că randamentul reacției de polimerizare este de 88% și că polimerul reprezintă 90% din masa plastică, determinați masa de PVC obținută.

11. Polistirenul expandat este un foarte bun izolator termic și fonic. Se obține din benzen, conform schemei de reacții:

$$C_6H_6 \xrightarrow[①]{} C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[②]{} C_6H_5{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[③]{} -(\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2)_n-$$

a) În enumerarea de mai jos, subliniați variantele corecte pentru fiecare reacție.

reacția 1: substituție, hidrogenare, alchilare, adiție, polimerizare;

reacția 2: adiție, dehidrogenare, eliminare, transpoziție, alchilare;

reacția 3: transpoziție, polimerizare, copolimerizare, alchilare, dehidrogenare.

b) În enumerarea de mai jos, subliniați cuplurile reactant - catalizator, corespunzătoare reacției 1.

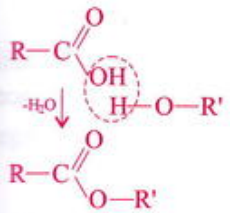
$CH_3{-}CH_2{-}Cl$ ($AlCl_3$), $CH_2{=}CH_2$ (H_2SO_4), $CH_3{-}Cl$ (Ni)

$CH_2{=}CH_2$ ($AlCl_3$ cu urme de apă), $CH_3{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$ ($FeBr_3$)

Portofoliu

Pentru un polimer studiat, întocmiți un referat în care să prezentați informații suplimentare referitoare la: obținerea monomerului, procesul de polimerizare, proprietățile polimerului, obiecte folosite de voi care sunt confecționate din polimerul respectiv.

2.8. Reacții de esterificare



Esterii sunt compuși organici cu formula generală R—C(=O)—O—R', în care cei doi radicali R și R' sunt radicali hidrocarbonați.

Molecula unui ester se obține prin eliminarea apei între molecula unui acid carboxilic și molecula unui alcool.

Această reacție se numește reacție de esterificare și este o reacție de substituție. Se substituie grupa —OH din grupa —C(=O)—OH cu grupa R'—O— din molecula unui alcool.

Analizați informațiile din schema 2.8.1. și completați ecuațiile reacțiilor prezentate mai jos. Indicați denumirea reactanților și a produșilor de reacție.

Recapitulare

Schema 2.8.1.

Schema generală:

$$R{-}C(=O){-}OH + R'{-}OH \rightleftharpoons R{-}C(=O){-}O{-}R' + H_2O$$

acid carboxilic — *alcool* — *ester*

Condiții:

- catalizatori: acizi tari (H_2SO_4)

Observație:

- reacțiile de esterificare sunt reacții reversibile.

Exemplu:

$$\underset{\text{acid acetic}}{CH_3{-}COOH} + \underset{\text{alcool etilic}}{CH_3{-}CH_2{-}OH} \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} \underset{\text{acetat de etil}}{CH_3{-}COO{-}CH_2{-}CH_3} + H_2O$$

a) $C_6H_5{-}C(=O){-}OH + CH_3{-}OH \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons}$ ..... + ...

b) ..... + ... $\overset{(H^+)}{\rightleftharpoons}$ $H{-}C(=O){-}O{-}CH(CH_3){-}CH_3 + H_2O$

Alcoolii și fenolii pot forma esteri și în reacție cu clorurile sau cu anhidridele acizilor carboxilici, conform ecuațiilor generale:

$$R{-}C(=O){-}Cl + R'{-}OH \longrightarrow R{-}C(=O){-}O{-}R' + HCl$$

clorură acidă — *alcool* — *ester*

$$(R{-}C(=O){-})_2O + R'{-}OH \longrightarrow R{-}C(=O){-}O{-}R' + R{-}C(=O){-}OH$$

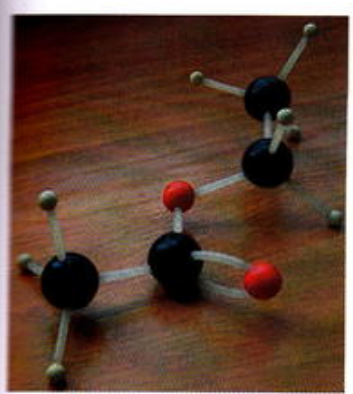
anhidridă acidă — *alcool* — *ester* — *acid carboxilic*

Aceste reacții sunt reacții totale.

Exemple:

$$CH_3{-}C(=O){-}Cl + CH_3{-}CH_2{-}OH \rightarrow CH_3{-}C(=O){-}O{-}CH_2{-}CH_3 + HCl$$

clorură de acetil — *alcool etilic* — *acetat de etil*

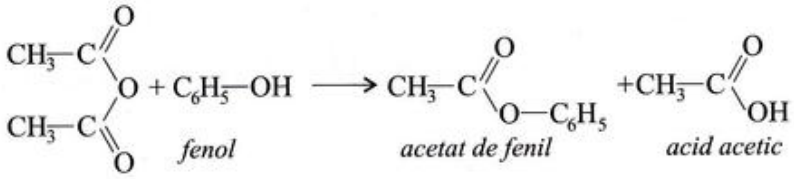


Modelul moleculei de acetat de etil

Știați că...

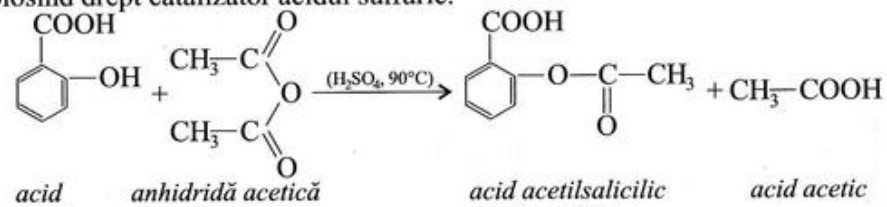
Acidul acetilsalicilic a fost sintetizat pentru prima dată de chimistul francez Charles Gerhardt. După 40 de ani, în 1897, Felix Hoffmann a pus la punct fabricarea industrială a acidului acetilsalicilic la firma Bayer. Numele de aspirină este format din "a" de la acetil și "spir" de la planta Spiraea ulmaria, sursa de salicină din care s-a separat acidul salicilic.

Din 6 marie 1899, "aspirina" este marcă înregistrată a firmei Bayer.



Reacțiile de obținere a esterilor au multe aplicații industriale.

❍ De exemplu, aspirina (acidul acetilsalicilic) se obține prin acilarea grupei hidroxil (—OH) fenolice din acidul salicilic cu anhidridă acetică, folosind drept catalizator acidul sulfuric.



Efectuați experimentele A și B din fișa de laborator 2.8.2. de la pagina 86.

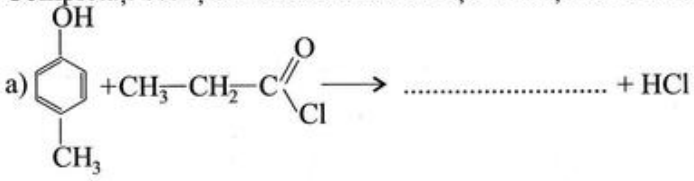
Aspirina are acțiune analgezică (calmează durerile), antiinflamatoare și antipiretică (scade temperatura). Este un medicament foarte utilizat care se administrează în stări gripale, nevralgii, cefalee, reumatism, stări febrile. De asemenea, este utilă în prevenirea accidentelor cerebrale și a infarctului miocardic.

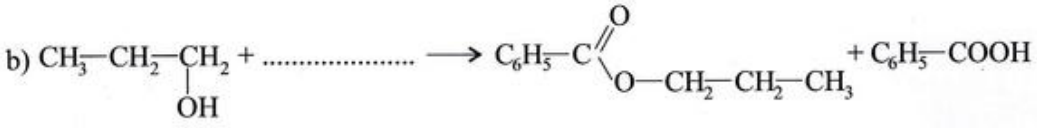
Aspirina este contraindicată persoanelor alergice la derivații salicilici.

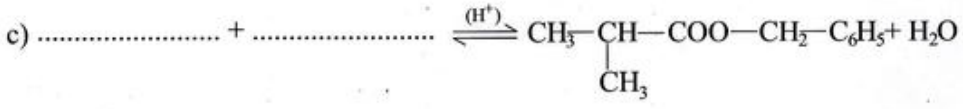
❍ O altă aplicație a reacției de esterificare o reprezintă obținerea mătăsii acetat prin esterificarea grupelor —OH din celuloză cu anhidridă acetică și acid acetic. Mai multe informații despre această reacție sunt prezentate în paragraful 5.4.

Aplicații

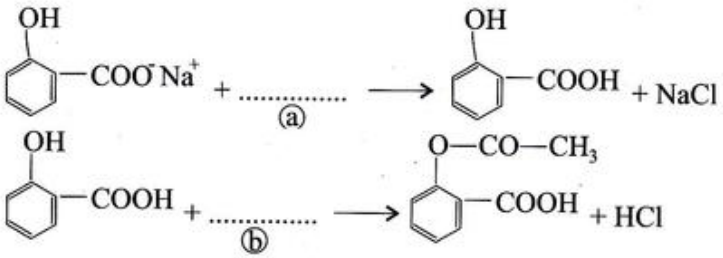
1. Completați ecuațiile următoarelor reacții de obținere a esterilor:

a) 

b) 

c) 

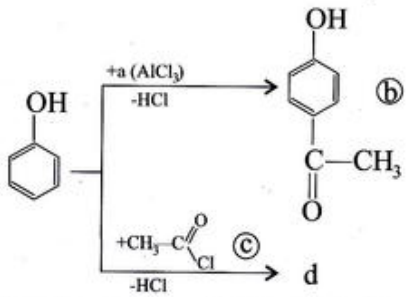
2. În sinteza Kolbe, materia primă pentru obținerea acidului acetilsalicilic este fenolul (C_6H_5—OH). Reacțiile pe care se bazează procesul tehnologic sunt:



a) Identificați reactanții a și b și completați ecuațiile de mai sus.

b) Calculați masa de acid acetilsalicilic care se poate obține din 470 kg de fenol, dacă randamentul întregului proces este de 80%.

3. Se consideră schema de reacții:



Identificați compușii organici a și d și marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la schema de reacții indicată.

a) Compușii organici b și d sunt izomeri.

b) Compusul organic b este un ester.

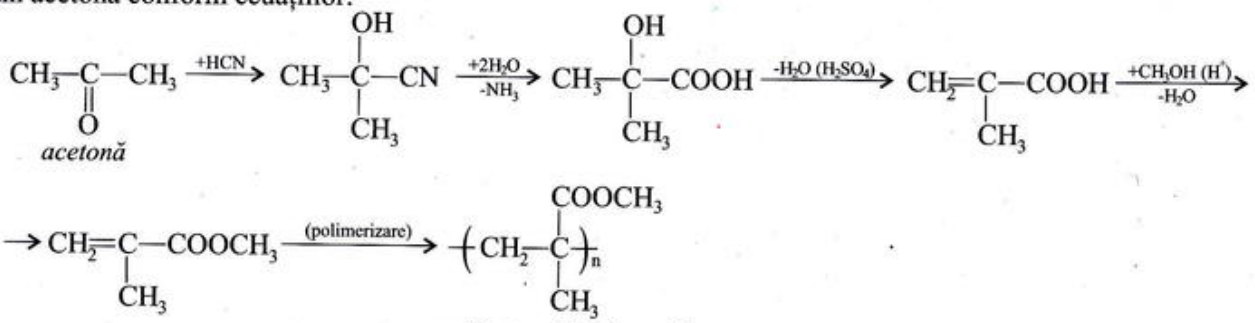
c) Compusul organic b este un compus organic cu funcțiuni mixte.

d) Compusul organic a este clorura de acetil (CH_3—COCl).

f) Ambele reacții indicate în schemă sunt reacții de substituție.

g) Compusul d are NE=4.

4. Sticla plexi este un poliester obținut prin polimerizarea metacrilatului de metil obținut, la rândul său, din acetonă conform ecuațiilor:



polimetacrilat de metil

a) În sinteza polimetacrilatului de metil, identificați: reacția de adiție, reacția de eliminare și reacția de esterificare.

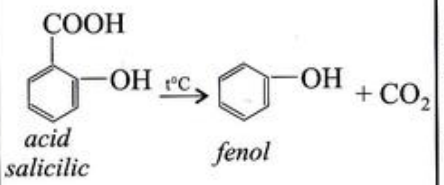
b) Calculați masa de polimetacrilat de metil, de puritate 98%, obținută din 367,09 L de acetonă ($\rho_{acetonă}$ = 0,79 g/cm^3), dacă randamentul global al procesului este de 80%.

5. Se consideră reacția de esterificare dintre acidul acetic și alcoolul etilic, în prezența acidului sulfuric. La temperatura de lucru, reacția se caracterizează prin Kc=4.

a) Indicați ecuația reacției de esterificare și expresia constantei de echilibru Kc.

b) Determinați numărul de moli de ester din amestecul de reacție la echilibru, dacă se introduc în reacție 150 g de soluție de acid acetic de concentrație 80% și 500 g de soluție de etanol de concentrație 92%.

Citiți cu atenție modul de lucru. Efectuați experimentele. Scrieți ecuațiile reacțiilor. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate. Atenție! Anhidrida acetică este puternic iritantă. Evitați contactul direct și inspirarea vaporilor.

Experimentul	Reactivi și ustensile	Modul de lucru	Ecuația reacției chimice	Observații și concluzii
1	2	3	4	5
A. Identificarea acidului salicilic	- acid salicilic - soluție de $FeCl_3$ - eprubete	• Într-o eprubetă, introduceți o cantitate mică de acid salicilic și apoi 5 mL de apă. Agitați și adăugați câteva picături de soluție de $FeCl_3$. • Într-o eprubetă uscată, introduceți puțin acid salicilic și încălziți atât fundul eprubetei cât și partea laterală până când apare un miros caracteristic de fenol care se păstrează și după răcire. După răcire adăugați câteva picături de soluție de $FeCl_3$.	 *acid salicilic* *fenol*	Apare o colorație ..... Având o grupă —OH fenolică, acidul salicilic dă reacție de culoare cu $FeCl_3$. Acidul salicilic se descompune ușor prin ..... Mirosul caracteristic și colorația ..... sunt datorate ..... format.
B. Sinteza aspirinei	- acid salicilic - anhidridă acetică - acid sulfuric concentrat - balon de 100 mL - refrigerent ascendent - baie de apă - pahar	Într-o eprubetă prevăzută cu refrigerent ascendent, introduceți 3-5g de acid salicilic și apoi 6-8 mL de anhidridă acetică și câteva picături de H_2SO_4. Încălziți amestecul pe baie de apă (80 - 90°C) timp de 30 de minute, agitând din când în când. La sfârșit răciți amestecul, îndepărtați refrigerentul și turnați amestecul într-un pahar în care se află apă cu gheață (50 mL). După cristalizare, separați cristalele prin filtrare.		Se formează cristale ..... de acid acetilsalicilic.
C. Hidroliza acidului acetilsalicilic	- aspirină - soluție de $FeCl_3$ - eprubete	Pisați o pastilă de aspirină și dizolvați-o în apă. În două eprubete introduceți cantități egale de soluție de aspirină. Încălziți conținutul unei eprubete astfel încât să fiarbă câteva minute și apoi răciți. În ambele eprubete, introduceți câteva picături de soluție de $FeCl_3$.		Aspirina ..... dă reacție de culoare cu $FeCl_3$, deoarece hidroxidul fenolic este esterificat. Hidroliza aspirinei decurge ....., doar prin fierbere, fără adăugare de acizi sau baze. Acidul salicilic format în urma hidrolizei dă cu $FeCl_3$ o colorație .....

2.9. Reacții de hidroliză

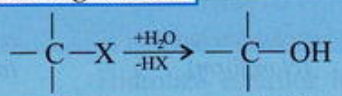
În chimia organică, reacția de hidroliză este reacția care are loc cu scindarea unei legături carbon - nemetal sub influența apei.

Cu puține excepții, reacțiile de hidroliză sunt reacții de substituție și sunt catalizate de acizi tari sau de baze tari.

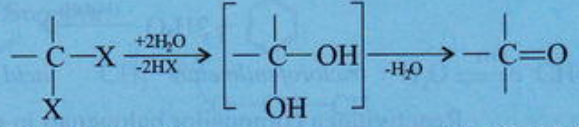
Printre compușii organici care dau reacții de hidroliză se află: unii compuși halogenați, derivații funcționali ai acizilor carboxilici, unui compuși organici cu importanță biologică (grăsimi, peptide și proteine, di- și poli zaharide).

1. Hidroliza compușilor halogenați

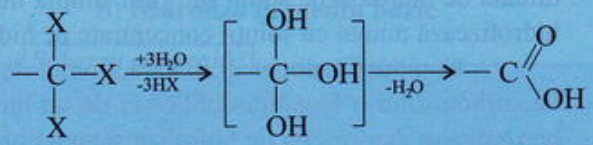
Schema generală:



compus monohalogenat — *alcool*



compus dihalogenat geminal — *compus carbonilic*



compus trihalogenat geminal — *acid carboxilic*

Condiții:

- soluție apoasă de baze tari (NaOH, KOH).

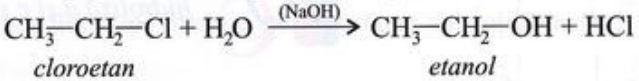
Observații:

- reacționează numai compușii halogenați care au atomul de halogen legat de un atom de carbon saturat.

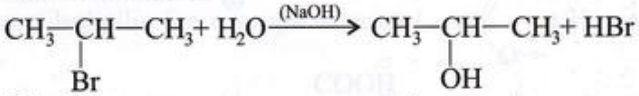
Prin tratarea compușilor halogenați care au atomul de halogen legat de un atom de carbon saturat cu soluții apoase de baze tari (NaOH, KOH), este substituit atomul de halogen și se obțin alcooli, aldehide, cetone sau acizi, în funcție de structura compusului halogenat.

Astfel, din compușii monohalogenați se obțin alcooli.

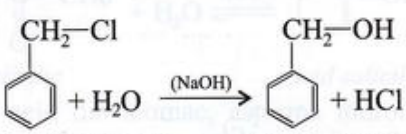
Exemple:



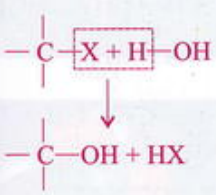
cloroetan — *etanol*



2-bromopropan — *2-propanol*

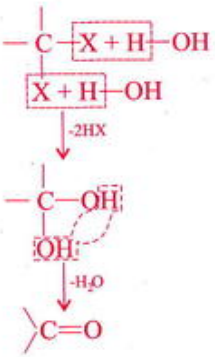


clorură de benzil — *alcool benzilic*

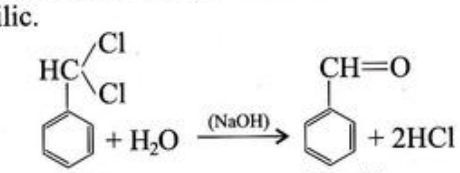


Compușii dihalogenați geminali formează prin hidroliză aldehide sau cetone. Se admite că se formează intermediar un compus dihidroxilic geminal

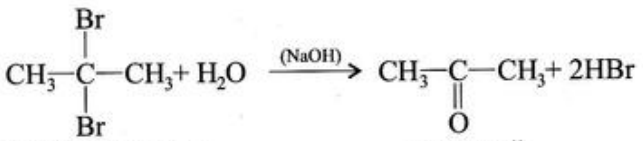
instabil, care nu poate fi izolat pentru că elimină imediat apă, trecând într-un compus carbonilic.



Exemple:

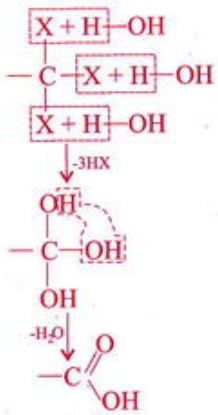


clorură de benziliden — *aldehidă benzoică*

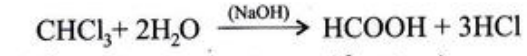


2,2-dibromopropan — *propanonă (acetonă)*

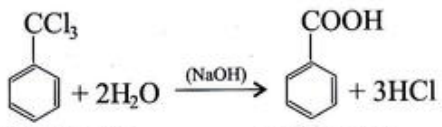
Compușii trihalogenați geminali conduc, în aceleași condiții, la acizi carboxilici.



Exemple:



triclorometan (cloroform) — *acid metanoic (acid formic)*



triclorofenilmetan — *acid benzoic*

Reactivitatea compușilor halogenați în reacția de hidroliză este diferită și depinde de structura lor. Astfel, unii hidrolizează la tratarea cu o soluție diluată de hidroxid de sodiu sau prin simpla fierbere cu exces de apă, iar alții hidrolizează numai cu soluții concentrate de hidroxizi alcalini.

Compușii halogenați în care atomul de halogen este legat de un atom de carbon dintr-o legătură dublă sau de un atom de carbon dintr-un nucleu benzenic nu dau reacția de hidroliză și sunt considerați compuși halogenați cu reactivitate scăzută. În condiții speciale, unii compuși halogenați cu reactivitate scăzută pot hidroliza.

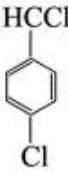
Hidroliza compușilor halogenați este importantă ca metodă preparativă pentru: alcooli, aldehide, cetone, acizi carboxilici, dacă compuși halogenați corespunzători sunt ușor accesibili.

Identificați compușii halogenați a, b, c și produșii de hidroliză d și c și completați următoarele reacții de hidroliză:

a) ..... (a) + $2H_2O$ $\xrightarrow{(NaOH)}$ $CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$ + 2HCl

b) ..... (b) + $2H_2O$ $\xrightarrow{(NaOH)}$ $CH_3-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\underset{OH}{CH_2}$ + 3HBr

c) ..... (c) + $4H_2O$ $\xrightarrow{(NaOH)}$ $C_6H_4(COOH)_2$ + 6HCl

d)  + H_2O $\xrightarrow{(NaOH)}$ ..... + ... HCl

d

e) $CH_2{=}C(Cl){-}CH_2Cl + H_2O \xrightarrow{(NaOH)}$ ..... + HCl

e

2. Hidroliza esterilor

a) **Hidroliză în mediu acid**

Ca toți derivații funcționali ai acizilor carboxilici, esterii conduc prin hidroliză la acidul carboxilic din care provin.

Schema generală:

$R{-}COO{-}R' + H_2O \rightleftharpoons R{-}COOH + R'{-}OH$

ester *acid* *alcool*

Condiții:

• catalizatori acizi tari (H_2SO_4).

Hidroliza esterilor în mediu acid este o reacție inversă reacției de esterificare și este o reacție reversibilă. Deplasarea echilibrului spre dreapta este favorizată de excesul de apă.

Exemplu:

$CH_3{-}C(=O){-}O{-}CH_2{-}CH_3 + H_2O \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} CH_3{-}C(=O){-}OH + CH_3{-}CH_2{-}OH$

acetat de etil *acid acetic* *alcool etilic*

b) **Hidroliza în mediu bazic**

Schema generală:

$R{-}COO{-}R' + NaOH \longrightarrow R{-}COONa + R'{-}OH$

ester *sare de sodiu* *alcool*

Condiții:

• prezența bazelor tari (NaOH, KOH).

Hidroliza bazică a esterilor este o reacție ireversibilă. Din reacție rezultă sarea acidului carboxilic și alcoolul.

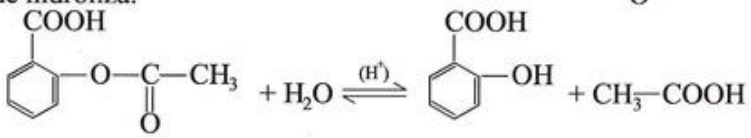
Exemplu:

$CH_3{-}C(=O){-}O{-}CH_2{-}CH_3 + NaOH \longrightarrow CH_3{-}C(=O){-}O^-Na^+ + CH_3{-}CH_2{-}OH$

acetat de etil *acetat de sodiu* *alcool etilic*

Hidroliza esterilor este o reacție cu importante aplicații practice.

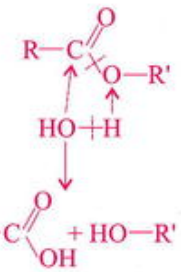
❍ Acidul acetilsalicilic are o grupă esterică ( ) și poate da reacții de hidroliză.



acid acetilsalicilic *acid salicilic* *acid acetic*

În mediul acid din stomac, aspirina hidrolizează parțial. Hidroliza aspirinei are loc și la nivelul altor organe (mucoasa intestinală, ficat).

Efectuați experimentul C din fișa de laborator 2.8.2. de la pagina 86.

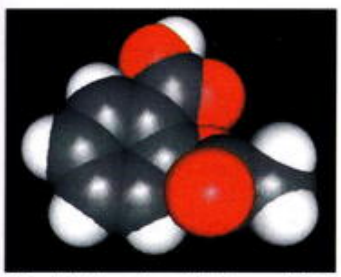


Știați că...

Papirusurile cumpărate de egiptologul german Georg Elbers la începutul anilor 1800 conțineau 877 de rețete medicinale. Unele recomandau o infuzie de frunze uscate de mirt pentru calmarea durerilor reumatice și a durerilor de spate. Aceste papirusuri au fost datate 2500 î.Hr. Hipocrat (460 - 375 î.Hr.), celebrul medic grec, folosea pentru calmarea durerilor și scăderea febrei decoctul din coajă de salcie.

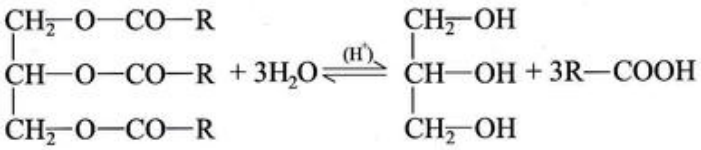
Substanțele active din aceste plante sunt acidul salicilic sau derivații săi.

Mirt

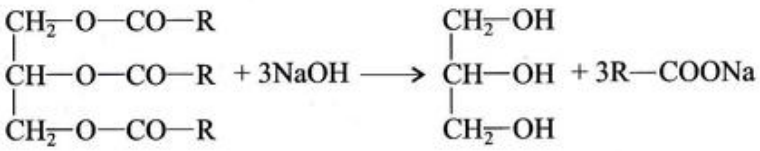


Modelul moleculei de aspirină

❍ Triacilglicerolii sau trigliceride, componentele principale ale grăsimilor naturale, conțin în molecula lor trei grupe esterice și hidrolizează atât în mediu acid cât și în mediu bazic, conform ecuațiilor generale:

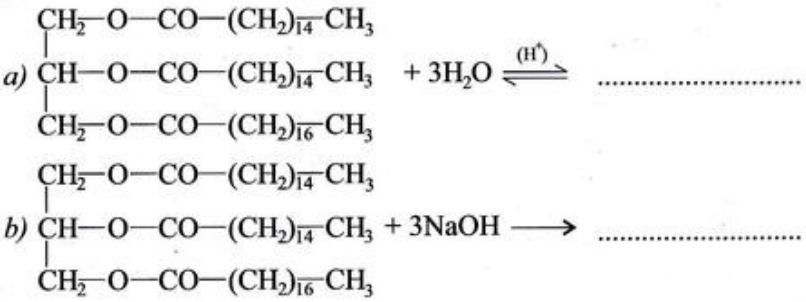


trigliceridă simplă *glicerol* *acid gras*



trigliceridă simplă *glicerol* *săpun de sodiu*

Completați ecuațiile reacțiilor de hidroliză a 1,2-dipalmitil-3-stearil-glicerolului.



Știați că...

Fabricarea săpunului a fost cunoscută în Italia și Spania în secolul al VIII-lea. Săpunul era fabricat din grăsimi animale și un praf obținut din coaja unui anumit copac.

Săpunuri

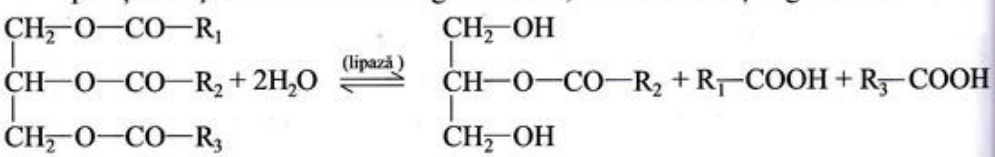
Ambele reacții de hidroliză a grăsimilor sunt utilizate în procesele industriale de obținere a săpunului. Săpunul de sodiu este un amestec de săruri de sodiu ale acizilor grași. Săpunul se obține prin hidroliză bazică a grăsimilor, numită și reacție de saponificare, sau prin neutralizarea cu hidroxid de sodiu a acizilor grași separați după hidroliza acidă a grăsimilor.

Hidroliza trigliceridelor din grăsimi este o etapă importantă în procesul complex de metabolizare a grăsimilor în organismele vii.

Aceste reacții sunt catalizate de enzime specifice. Enzimele sunt biocatalizatori și au rolul de a accelera reacțiile biochimice. Sunt compuși organici cu structură complexă produși de celulele organismelor vii, animale sau vegetale. Mai multe informații despre enzime se găsesc în paragraful (5.2.).

Enzimele care hidrolizează trigliceridele se numesc lipaze. Lipazele din sucul pancreatic, în care acestea se găsesc în cantități apreciabile, asigură digestia intestinală a grăsimilor din alimente.

Lipaza pancreatică acționează specific asupra grupelor esterice din pozițiile 1 și 3 din molecula trigliceridelor, conform ecuației generale:

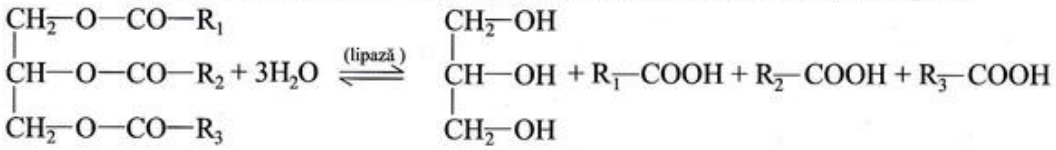


triacilglicerol (trigliceridă mixtă) *2-monoacilglicerol (monogliceridă)* *acizi grași*

Monogliceridele și acizii grași sunt absorbiți prin mucoasa intestinală. Mucoasa intestinală asigură, printr-un proces complex, resinteza trigliceridelor din 2-monoacilgliceroli și acizi grași. Din celulele mucoasei intestinale,

trigliceridele sunt preluate de limfă și, pe cale sangvină sau limfatică, ajung în țesuturi și celule, unde sunt antrenate în procese catabolice sau anabolice.

Prima etapă a catabolismului trigliceridelor o constituie hidroliza lor, sub acțiunea lipazelor intracelulare, cu formare de glicerol și acizi grași.



trigliceridă mixtă *glicerol* *acizi grași*

❍ În organismele vii au loc multe alte hidrolize enzimatice: hidroliza peptidelor și a proteinelor, hidroliza di- și polizaharidelor etc. Informații despre aceste hidrolize enzimatice se găsesc în capitolul 5.

Aplicații

1 Scrieți în spațiul liber varianta din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

*a) Compușii dihalogenați geminali formează prin hidroliză ..... (compuși carbonilici/compuși carboxilici).

*b) Hidroliza compușilor halogenați se realizează prin tratarea acestora cu o soluție ..... (apoasă de NaOH/alcoolică de NaOH).

*c) Compușii halogenați în molecula cărora atomul de halogen este legat de un atom de carbon din legătura dublă sau de un atom de carbon dintr-un nucleu aromatic ..... (hidrolizează ușor/nu hidrolizează).

d) În amestecul de reacție obținut prin hidroliză acidă a unui ester se află ..... (două/patru) substanțe compuse.

e) Din hidroliza bazică a unei trigliceride mixte rezultă ..... (un singur acid gras/sărurile alcaline provenite de la doi sau trei acizi grași diferiți).

f) Enzimele care catalizează reacțiile de hidroliză ale trigliceridelor în organismul uman se numesc ..... (peptidaze/lipaze).

2 Se consideră sintezele:

a) $CH_3-CH_2-C\equiv CH \xrightarrow{+HCl} a \xrightarrow{+HCl} b \xrightarrow[-2HCl]{+H_2O\,(NaOH)} c$

b) $C_6H_6 \xrightarrow[-HCl]{+CH_3Cl\,(AlCl_3)} d \xrightarrow[-3HCl]{+3Cl_2(lumină)} e \xrightarrow[-3HCl]{+2H_2O\,(NaOH)} f$

c) $CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(500°C)} g \xrightarrow[-HCl]{+H_2O\,(NaOH)} h \xrightarrow{+H_2\,(Ni)} i$

d) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow{+Br_2\,(CCl_4)} j \xrightarrow[-2HBr]{+2H_2O\,(NaOH)} k$

a) Identificați compușii organici implicați în aceste sinteze și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Identificați reacțiile de adiție și reacțiile de substituție.

3 Indicați etapele și condițiile de reacție pentru următoarele sinteze:

a) $C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5-CH=O$

c) $CH_3-C\equiv CH \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

b) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2-OH$ d) $CH_2=CH_2 \longrightarrow \underset{OH}{\overset{OH}{CH_2-CH_2}}$

*4. Se consideră schema de reacții: A $\xrightarrow{+H_2O\ (H_2SO_4)}$ a; A $\xrightarrow{+HCl}$ b $\xrightarrow[-HCl]{+H_2O\ (NaOH)}$ a; A $\xrightarrow[-HCl]{+Cl_2\ (500°C)}$ c $\xrightarrow{+H_2O\ (NaOH)}$ d $\xrightarrow{+H_2\ (Ni)}$ e unde A este o alchenă.

a) Știind că diferența dintre conținutul în carbon al alchenei A și conținutul în carbon al compusului a, exprimate în procente de masă, este 25,71, identificați compușii organici din schema de reacții și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii organici din schema de reacții.

A) Alchena A este 1-butena.
B) Compușii organici a și e sunt izomeri de poziție.
C) Compușii organici a și d au aceeași nesaturare echivalentă.,
D) Compușii organici c și d sunt compuși nesaturați.
E) Compușii organici b și c sunt izomeri de poziție.
F) Sunt cinci reacții de adiție și trei reacții de substituție.

*5. Indicați formulele plane ale compușilor clorurați care pot forma prin hidroliză următorii compuși organici:

(A) $CH_3-\underset{OH}{\overset{|}{CH}}-\underset{OH}{\overset{|}{CH}}-CH_3$ (B) $CH_3-CH=O$ (C) $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-COOH$ (D) $C_6H_5-CH_2-OH$

*6. Se consideră sinteza: A $\xrightarrow{+2Br_2\ (CCl_4)}$ B $\xrightarrow[-4HBr]{+2H_2O\ (NaOH)}$ C *(1,2 - etandial sau glioxal)*

a) Identificați compușii organici A și B și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Calculați volumul (c.n.) de compus A, de puritate 96%, necesar obținerii a 232 kg de compus C, dacă reacțiile decurg cantitativ.

*7. Prin clorurarea fotochimică a unei probe de metan se obține un amestec format din CH_3Cl, CH_2Cl_2 și $CHCl_3$ în raport molar 5:4:1. Știind că acidul clorhidric separat cantitativ din reacția de clorurare este neutralizat de 6,4 kg de soluție de hidoxid de sodiu, de concentrație 20%, determinați:

a) masa amestecului de compuși halogenați;
b) masa amestecului de compuși organici rezultați prin hidroliza compușilor halogenați;
c) volumul (c.n.) de metan supus clorurării, dacă 10% din metanul introdus nu a reacționat.

8. Se consideră reacția de hidroliză enzimatică:

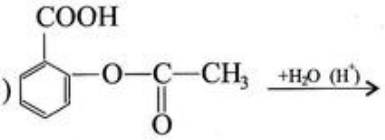
$$C_{55}H_{104}O_6 + 3H_2O \overset{\text{(lipase intracelulare)}}{\rightleftharpoons} C_3H_8O_3 + CH_3-(CH_2)_{16}-COOH + CH_3-(CH_2)_{14}-COOH +$$
$$+ CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$$

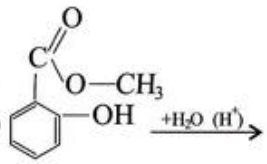
Scrieți formulele plane și denumirile trigliceridelor care îndeplinesc condițiile problemei.

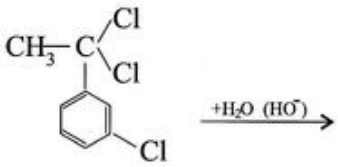
9. Scrieți în spațiul liber din stânga numerelor de ordine ale compușilor organici din coloana A litera care corespunde produșilor de hidroliză din coloana B.

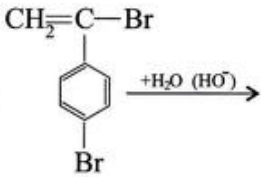
În coloana A se află și compuși care nu dau reacția de hidroliză, iar în coloana B, pe lângă produșii de hidroliză, se află și alți compuși organici. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

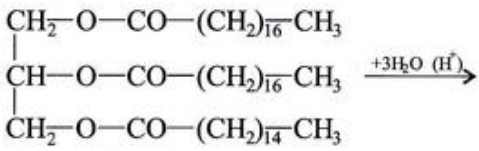
Ⓐ

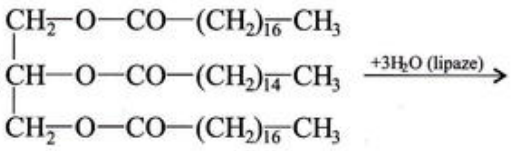
.....1) 

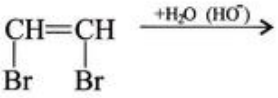
.....2) 

.....*3) 

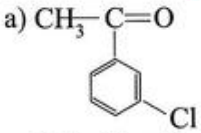
.....*4) 

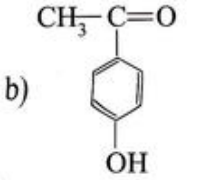
.....5) 

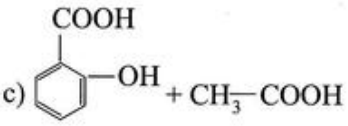
.....6) 

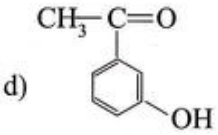
.....*7) 

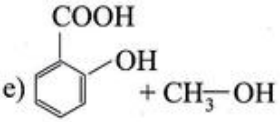
Ⓑ

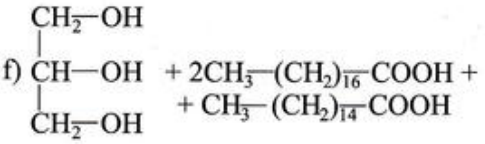
a) 

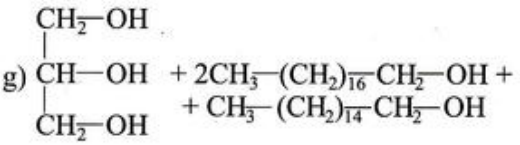
b) 

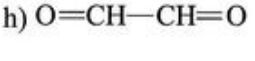
c) 

d) 

e) 

f) 

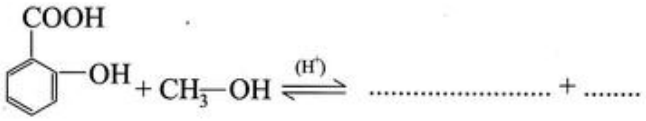
g) 

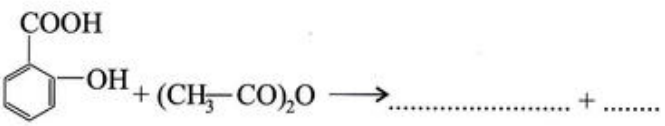
h) 

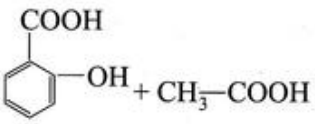
Test de evaluare

4p **1.1.*** Completați ecuațiile următoarelor reacții chimice și scrieți în drepul fiecărei ecuații tipul reacției alegând dintre polimerizare, copolimerizare, esterificare, hidroliză.

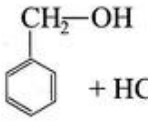
a) ..... ⟶

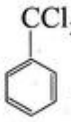
b) 

c) 

d) ..... + H_2O ⟶ 

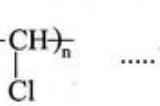
*e) $nxCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + nyCH_2{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow$ .....

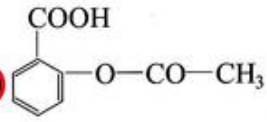
*f) ..... + $H_2O \xrightarrow{(NaOH)}$  + HCl

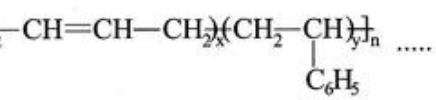
*g)  + $2H_2O \xrightarrow{(NaOH)}$ ..... + ...

*h) ..... + $H_2O \xrightarrow{(NaOH)} CH_3{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3 + 2HCl$

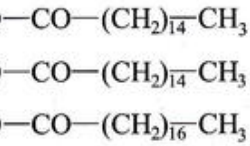
1,5p **2.2.*** Se consideră compuşii organici:

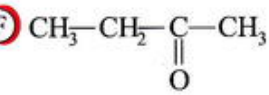
Ⓐ  .....

Ⓑ  .....

*Ⓒ  .....

*Ⓓ $CH_3{-}CH_2{-}Cl$ .....

Ⓔ  .....

*Ⓕ  .....

Scrieți în dreptul formulei fiecărui compus organic literele ce corespund caracteristicilor lui, alegând dintre următoarele aspecte:

a) cauciuc sintetic folosit la obținerea anvelopelor;
b) formează prin hidroliză bazică alcool etilic;
c) are acțiune antiinflamatoare şi analgezică,
d) polimer obținut prin polimerizarea clorurii de vinil;
e) hidrolizează uşor formând un acid carboxilic saturat şi un hidroxiacid aromatic;
f) hidrolizează în prezența lipazelor;
g) se obține prin hidroliza în mediu bazic a unui compus dihalogenat geminal;
h) are în moleculă trei grupe esterice.

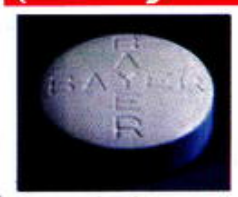
1,5p **3.3.*** Calculați masa de acid acetilsalicilic care se obține din 552 g de acid salicilic, dacă randamentul procesului este de 95%.

2p **4.4.*** Un monomer vinilic cu masa moleculară M=86 şi compoziția procentuală de masă: 55,81% C, 6,97% H, 37,2% O formează prin polimerizare un poliester.

a) Identificați monomerul vinilic.

b) Calculați între ce limite variază gradul de polimerizare, dacă masa moleculară a polimerului variază între 10062 şi 99760. *Notă: 1 punct din oficiu*

Portofoliu



Aspirina este un medicament foarte utilizat la peste un secol de la apariția ei. Anual aspirina se fabrică în cantități de peste 40.000 tone. Acidul acetilsalicilic nu este solubil în apă şi aglomerarea sa în stomac produce iritații puternice ale mucoasei. Sarea de sodiu a acidului acetilsalicilic este solubilă şi poate fi uşor dispersată. În mediul puternic acid din stomac (pH=1,6), acidul acetilsalicilic este pus în libertate din sarea sa. Documentați-vă şi aflați din ce este formată aspirina tamponată şi aspirina efervescentă şi de ce sunt preferate aceste forme.

2.10. Reacții de condensare și policondensare

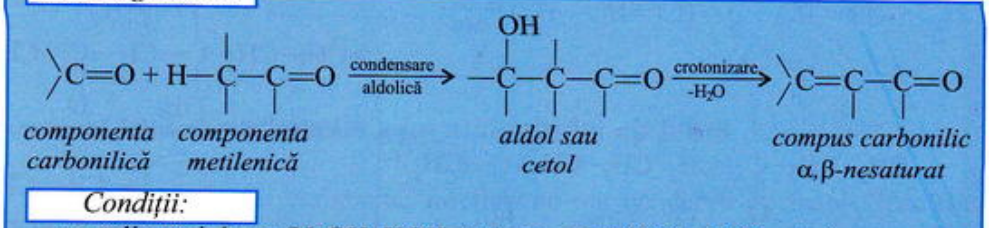
Într-o reacție de condensare, două molecule organice se unesc într-o moleculă mai mare. Se formează noi legături covalente prin ruperea unor legături sau prin eliminarea unor substanțe cu moleculă mică, de cele mai multe ori apă, între cele două molecule organice.

Reacțiile de condensare sunt foarte variate și pot fi reacții de adiție urmate, uneori, de reacții de eliminare sau reacții de substituție.

Reacțiile de condensare sunt utilizate în sinteza multor substanțe organice și reprezintă o metodă importantă de mărire a numărului de atomi de carbon dintr-o moleculă organică. Importante sunt reacțiile de condensare pe care le pot da aldehidele și cetonele.

1. Condensarea compușilor carbonilici între ei

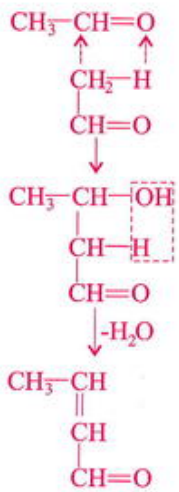
Schema generală:



Condiții:

• catalizatori: baze (NaOH, KOH etc.) sau acizi (HCl, H_2SO_4 etc.).

În reacțiile de condensare, un compus carbonilic participă la reacție cu grupa carbonil ($\rangle C=O$) și se numește componentă carbonilică, iar celălalt compus carbonilic participă cu o grupă CH, CH_2, CH_3 din poziția vecină grupei carbonil și se numește componentă metilenică. Atomii de hidrogen legați de atomul de carbon vecin grupei $\rangle C=O$ (poziție α) sunt mai reactivi în reacțiile de condensare decât ceilalți atomi de hidrogen din moleculă.

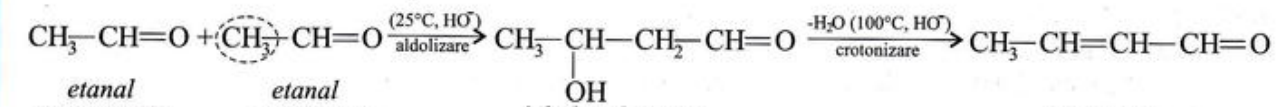


Reacția de condensare dintre cele două componente (carbonilică și metilenică) presupune două etape: reacția de aldolizare și reacția de crotonizare.

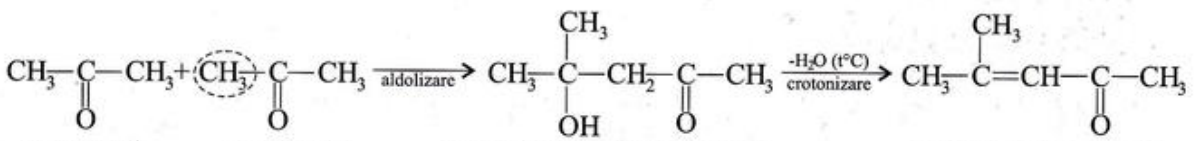
Prima etapă, condensarea aldolică, constă în adiția componentei metilenice la grupa carbonil din componenta carbonilică, rezultând o hidroxialdehidă, numită și aldol, sau o hidroxicetonă, numită și cetol.

A doua etapă, crotonizarea, constă în deshidratarea aldolului sau cetolului cu formarea unui compus carbonilic α,β - nesaturat. Se elimină o moleculă de apă între grupa hidroxil (—OH) și un atom de hidrogen din poziția vecină grupei carbonil (poziție α).

Exemple:



etanal componenta carbonilică (C.C.) — *etanal componenta metilenică (C.M.)* — *3-hidroxibutanal (aldol)* — *2-butenal (aldehidă crotonică)*

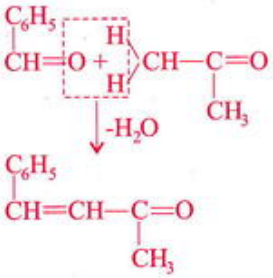


propanonă (C.C.) — *propanonă (C.M.)* — *4-hidroxi-4-metil-2-pentanonă (cetol)* — *4-metil-3-penten-2-onă (izopropilidenacetonă)*

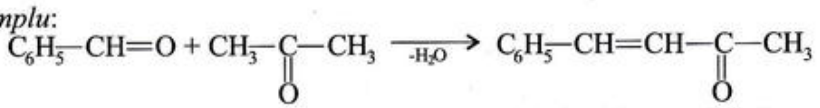
În funcție de condițiile de reacție (temperatură, catalizatori), se poate obține aldolul sau cetolul sau compusul carbonilic nesaturat.

Produșii de condensare adolică se obțin, de regulă, la temperatura camerei, sunt puțini stabili și elimină ușor apă prin simpla încălzire sau în prezența unor concentrații mai mari de catalizatori.

Aldolii și cetolii obținuți din aldehidele și cetonele aromatice sunt instabili, se deshidratează pe măsură ce se formează și, astfel, se obține direct compusul carbonilic α,β - nesaturat.



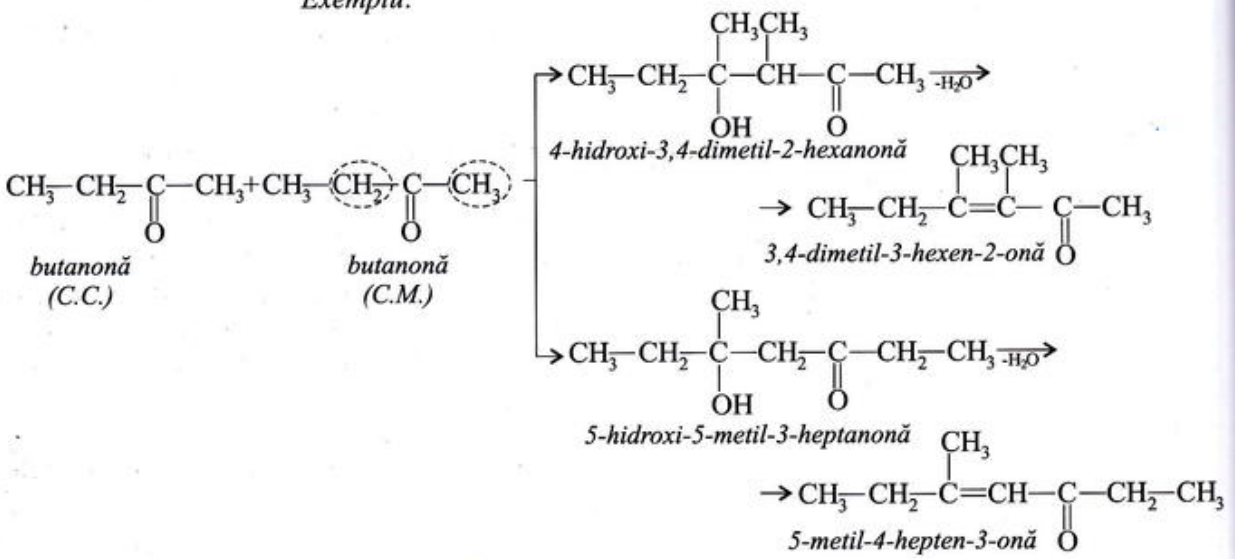
Exemplu:



benzaldehidă (C.C.) — *propanonă (C.M.)* — *4-fenil-3-buten-2-onă (benzilidenacetonă)*

Dacă în molecula compusului carbonilic se află mai multe grupe metilenice distincte, se obțin mai mulți produși de condensare.

Exemplu:



butanonă (C.C.) — *butanonă (C.M.)*

4-hidroxi-3,4-dimetil-2-hexanonă

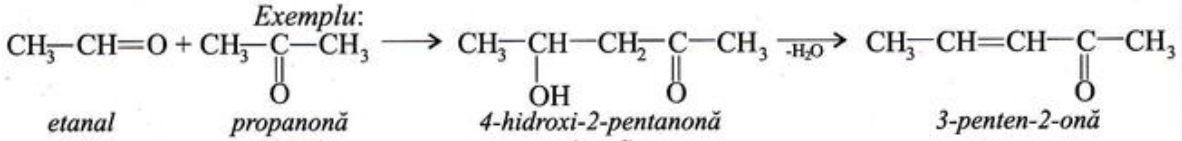
3,4-dimetil-3-hexen-2-onă

5-hidroxi-5-metil-3-heptanonă

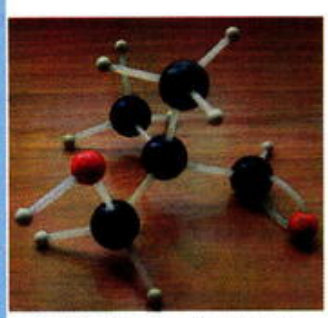
5-metil-4-hepten-3-onă

Reacțiile de condensare pot avea loc și între aldehide și cetone. În aceste reacții, aldehida funcționează drept componentă carbonilică, deoarece grupa carbonil din aldehide este mai reactivă decât cea din cetone, iar cetona este componenta metilenică.

Exemplu:



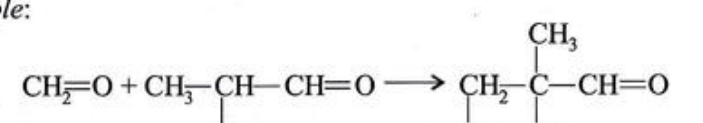
etanal (C.C.) — *propanonă (C.M.)* — *4-hidroxi-2-pentanonă (cetol)* — *3-penten-2-onă*



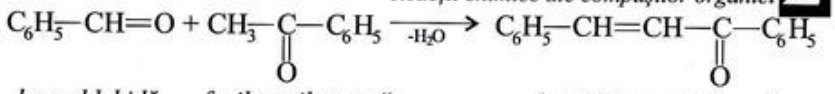
Modelul moleculei de 3-hidroxil-2,2-dimetilpropanal

Unii compuși carbonilici, ca de exemplu formaldehida și benzaldehida, pot fi numai componente carbonilice, deoarece nu au grupe CH, CH_2, CH_3 active, vecine grupei carbonil.

Exemple:



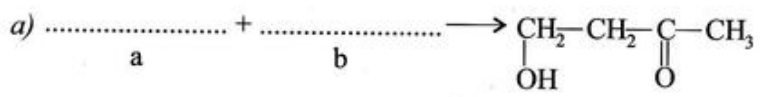
metanal (C.C.) — *2-metilpropanal (C.M.)* — *3-hidroxi-2,2-dimetilpropanal (aldol)*

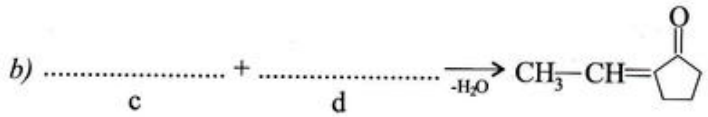


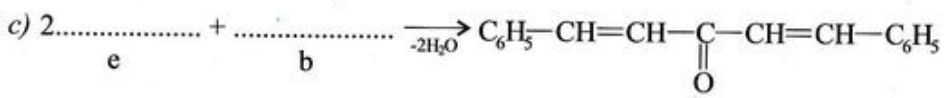
benzaldehidă (C.C.) *fenil-metil-cetonă (acetofenonă) (C.M.)* *benzilidenacetofenonă*

Se observă că produșii de condensare ai aldehidelor și cetonelor au structuri complexe și, de aceea, această reacție are valoare preparativă.

Identificați compușii carbonilici a, b, c, d, e și completați ecuațiile reacțiilor de condensare de mai jos:



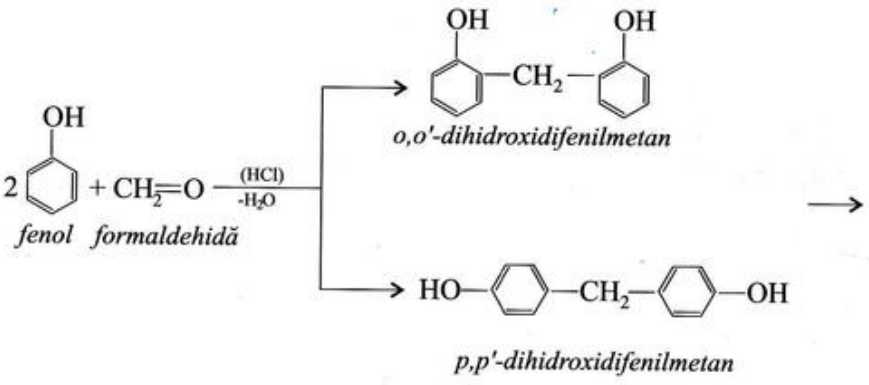




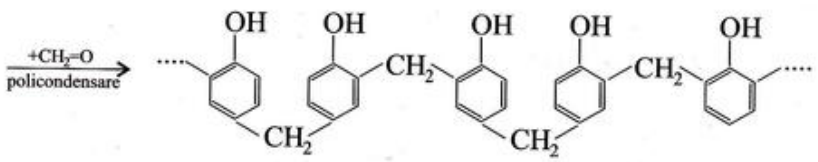
2. Condensarea formaldehidei cu fenol

Compușii carbonilici inferiori se pot condensa cu fenoli, rezultând rășini sintetice, numite fenoplaste, cu importante aplicații practice. Cele mai utilizate fenoplaste se obțin din fenol și formaldehidă printr-un proces complex de policondensare. După procedeul de policondensare utilizat și după proprietățile lor, se disting două tipuri de rășini fenolformaldehidice: novolacul și bachelita.

❍ **Novolacul** se formează în cataliză acidă după următoarea schemă de reacții:



fenol *formaldehidă* *o,o'-dihidroxidifenilmetan* *p,p'-dihidroxidifenilmetan*



Novolacul are macromolecule filiforme în care nuclee fenolice sunt unite prin punți metilenice (—CH_2—) în pozițiile orto și para. Fiecare nucleu fenolic din macromoleculele de novolac are o poziție orto sau para liberă, capabilă să reacționeze cu formaldehida.

Info plus...

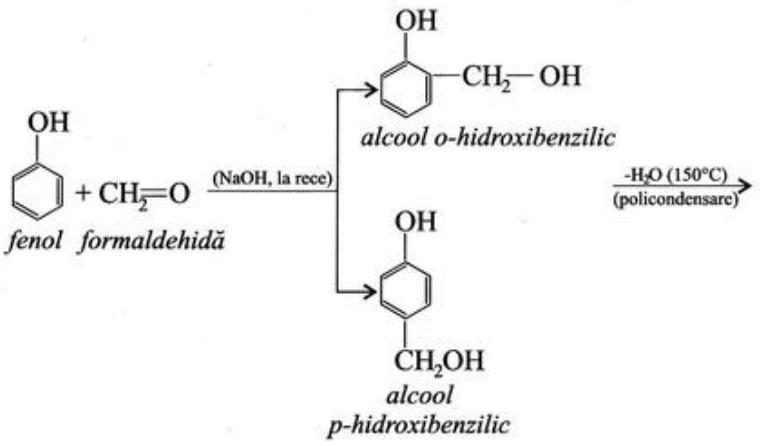
Novolacul este utilizat la obținerea unor pelicule rezistente la acțiunea agenților chimici cu care sunt acoperite unele suprafețe expuse unor astfel de acțiuni (pardoseli, cisterne, conducte de canalizare etc.).

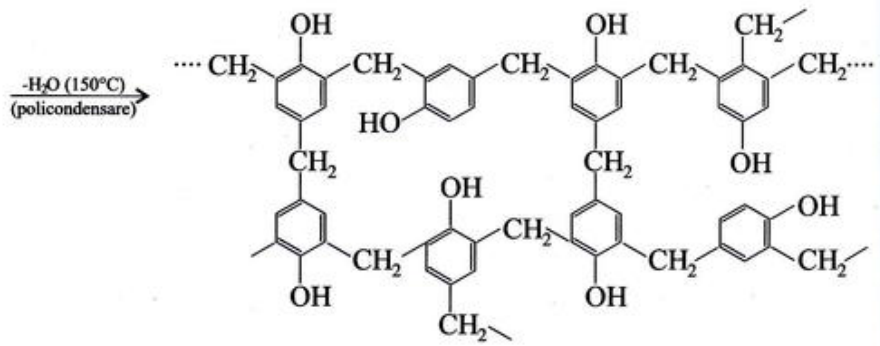
Novolacul este termoplastic şi solubil în alcool. Soluţia alcoolică de novolac se foloseşte ca lac anticoroziv şi electroizolant. Novolacul se utilizează la obţinerea bachelitei.

Ştiaţi că...

Bachelita a fost descoperită în 1909 de Leo Hendrik Baekeland, un chimist belgian emigrat în Statele Unite.

❍ **Bachelita** se formează în cataliză bazică după următoarea schemă de reacţii:





resită (bachelită C)

Resita are macromolecule tridimensionale în care multe nuclee fenolice sunt condensate în toate cele trei poziţii active (o, o' şi p). Este un produs termorigid şi insolubil.

Răşinile de bachelită au rezistenţă mecanică şi chimică mare şi proprietăţi electroizolante. Se utilizează la obţinerea izolatorilor electrici, în construcţii, în construcţia de maşini etc.

Obiecte ce au componente obţinute din bachelită

❍ Unele procese biochimice sunt procese de condensare şi policondensare: condensarea aminoacizilor şi a monozaharidelor. Aceste condensări sunt prezentate în capitolul 5.

Aplicaţii

*1. Indicaţi care dintre afirmaţiile de mai jos sunt adevărate şi care sunt false completând cu litera A sau F spaţiul liber din faţa enunţului.

..... a) Aldolii şi cetolii sunt compuşi organici cu funcţiuni mixte.

..... b) În reacţiile de condensare, metanalul poate fi componentă metilenică, dar şi componentă carbonilică.

..... c) Produşii de condensare crotonică sunt compuşi carbonilici α–β nesaturaţi.

..... d) În reacţiile de condensare dintre o aldehidă şi o cetonă, aldehida este componenta carbonilică şi cetona este componenta metilenică.

..... e) Bachelita are macromolecule filiforme și este un material termoplast.

..... f) Novolacul și bachelita sunt rășini obținute din fenol și formaldehidă printr-un proces complex de policondensare.

***2.** Scrieți în spațiul liber din stânga numărului de ordine al fiecărei perechi de compuși carbonilici din coloana A litera care corespunde produsului de condensare, din coloana B.

Ⓐ

... 1) $C_6H_5-CH=O + CH_3-CH_2-CH=O$

... 2) $CH_2=O + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

... 3) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH=O + CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH=O$

... 4) $CH_3-CH=O + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$

Ⓑ

a) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH=O$

b) $C_6H_5-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH=O$

c) $CH_3-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$

d) $\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

***3.** Se consideră schema de reacții:

$2CH_4 \xrightarrow{(1500°C)} a + 3H_2$

$a + H_2O \xrightarrow{(HgSO_4,\ H_2SO_4)} [b] \rightleftharpoons c$

$CH_4 + O_2 \xrightarrow[\text{(oxizi de azot)}]{(400 - 600°C)} d + H_2O$

$d + c \longrightarrow e \xrightarrow{-H_2O} f$

a) Identificați compușii organici a, b, c, d, e, f și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Calculați masa de compus f care se poate obține din 201,6 L (c.n.) de metan, considerând reacțiile totale.

c) Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii organici considerați.

A) Compușii organici c, d, e, f sunt aldehide.

B) Compușii organici a și f au aceeași nesaturare echivalentă.

C) Compusul e este un aldol și are denumirea 3-hidroxipropanal.

D) Compusul organic c este omologul superior al lui d.

E) Compușii organici e și f au același conținut în oxigen.

F) Compusul organic f se numește uzual acroleină și este responsabil de mirosul specific al grăsimilor râncezite.

***4.** Se consideră schema de reacții:

$CH\equiv CH + H_2O \xrightarrow{(HgSO_4,\ H_2SO_4)} [a] \rightleftharpoons b$

$CH_3-C\equiv CH + H_2O \xrightarrow{(HgSO_4,\ H_2SO_4)} [c] \rightleftharpoons d$

$b + d \longrightarrow e \xrightarrow[-H_2O]{(t°C)} f$

$b + b \longrightarrow g \xrightarrow[-H_2O]{(t°C)} h$

$d + d \longrightarrow i \xrightarrow[-H_2O]{(t°C)} j$

Identificați compușii organici considerați și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice. Alegeți varianta corectă din fiecare item.

a) Sunt aldoli: A) e și i; B) numai g; C) e, i, g; D) nu se obțin aldoli.

b) Prezintă izomerie geometrică: A) f, h; B) f, h, j; C) nici un compus; D) numai h.

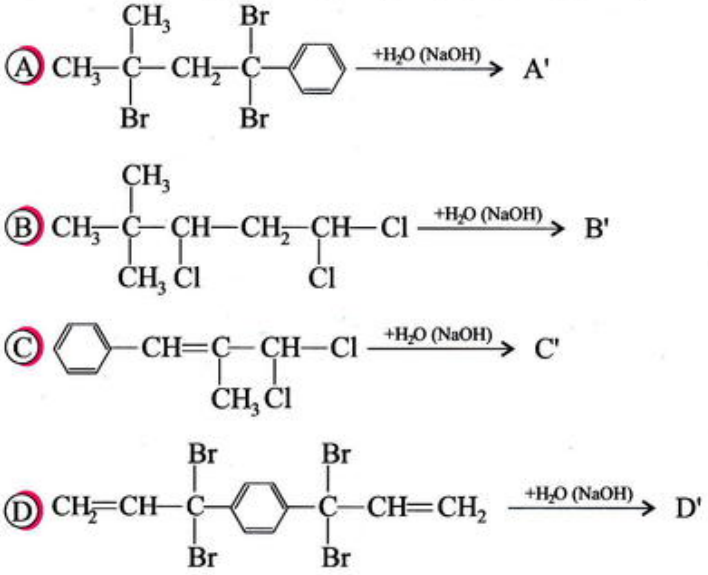
c) Sunt cetone nesaturate: A) f, h, j; B) d, f, j; C) f, j; D) numai j.

d) Sunt compuși organici cu funcțiuni mixte: A) b, d; B) g, h; C) numai g; D) e, g, i.

e) Sunt tautomeri: A) a cu b, c cu d; B) a cu c; C) g cu h; D) f cu j.

e) Sunt tautomeri: A) a cu b, c cu d; B) a cu c; C) g cu h; D) f cu j.

*5. Se consideră compușii halogenați: A, B, C, D și produșii lor de hidroliză: A', B', C', D'.

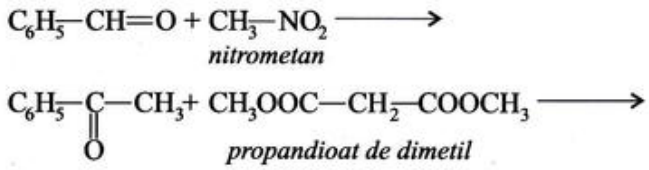


a) Identificați compușii organici A', B', C', D'.

b) Identificați compușii carbonilici care dau prin condensare compușii A', B', C', D'.

*6. Componente metilenice în condensările cu compușii carbonilici pot fi și compușii organici care au în moleculă grupe CH, CH_2, CH_3 vecine unei grupe atrăgătoare de electroni (—NO_2, —COOR etc.).

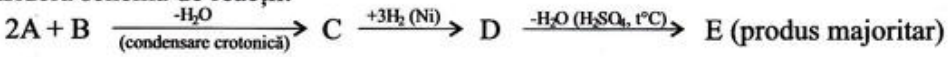
Indicați structura compușilor rezultați din următoarele condensări crotonice:



nitrometan

propandioat de dimetil

*7. Se consideră schema de reacții:



unde A este compusul monocarbonilic saturat care conține 53,33% oxigen, iar B este cetona saturată cu catenă aciclică care conține 66,66% carbon.

a) Identificați compușii organici A, B, C, D, E și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Denumiți compusului organic E.

c) Calculați masa de compus E, de puritate 90%, care se obține, dacă s-au introdus în reacție 120g de compus carbonilic A și dacă randamentul global al reacțiilor este de 80%.

*8. Prin policondensarea formaldehidei cu fenol se obține o rășină termoplastică, solubilă în alcool. Considerând că fiecare nucleu fenolic mai are o poziție activă liberă și nu are grupe —CH_2OH, indicați;

a) numele tehnic al rășinii considerate;

b) raportul molar fenol : formaldehidă din macromolecula rășinii;

c) masa de fenol și masa de formaldehidă necesare obținerii a 1060 kg de rășină, dacă fenolul și formaldehida se introduc în proces în raport molar de 1,2:1.

Portofoliu

Documentați-vă și aflați mai multe informații despre rășinile fenolformaldehidice sau despre alte tipuri de rășini sintetice (materii prime, proprietăți importante, domenii de utilizare). Întocmiți referate scurte cu această temă.

2.11. Reacții de diazotare și cuplare

O categorie importantă de coloranți sintetici sunt coloranții azoici. Obținerea acestora presupune două etape: reacția de diazotare a unei amine primare aromatice și reacția de cuplare a produsului reacției de diazotare cu unii compuși aromatici. Reacțiile de diazotare și cuplare sunt reacții de substituție.

1. Reacția de diazotare a aminelor aromatice

Schema generală:

$$\underset{\text{amină aromatică}}{Ar{-}NH_2} + HNO_2 + HX \longrightarrow \underset{\text{sare de arendiazoniu}}{Ar{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]X^-} + 2H_2O$$

Condiții:

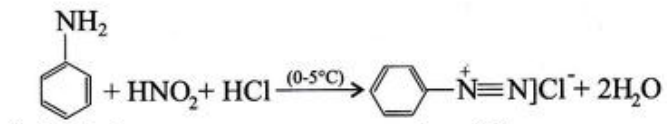
- temperaturi scăzute (0 - 5°C).

Aminele primare aromatice ($Ar{-}NH_2$) reacționează ușor cu acidul azotos (HNO_2) în prezența unui acid mineral (HCl), formând săruri de arendiazoniu, cu formula generală: $Ar{-}N^+{\equiv}N]X^-$.

Acidul azotos se obține chiar în mediul de reacție din azotat de sodiu ($NaNO_2$) și acidul mineral aflat în exces.

$$NaNO_2 + HCl \longrightarrow HNO_2 + NaCl$$

Exemplu:

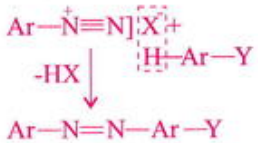


fenilamină (anilină) — *clorură de benzendiazoniu*

Cu unele excepții, sărurile de arendiazoniu sunt solubile în apă și sunt stabile numai în soluții apoase la temperaturi scăzute (0-5°C). Prin concentrarea soluțiilor se descompun, iar prin încălzirea soluțiilor la circa 50°C hidrolizează conducând la fenoli.

Sărurile de arendiazoniu sunt intermediari în sinteza coloranților azoici și a altor compuși organici (fenoli, nitrili, compuși halogenați etc.).

2. Reacția de cuplare a sărurilor de arendiazoniu



Schema generală:

$$\underset{\text{sare de arendiazoniu}}{Ar{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]X^-} + Ar{-}Y \xrightarrow[-HX]{} \underset{\text{colorant azoic}}{Ar{-}N{=}N{-}Ar{-}Y}$$

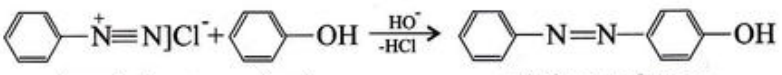
Condiții:

- mediu bazic (NaOH) pentru fenoli;
- mediu acid (CH_3COOH) pentru amine.

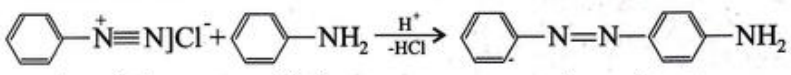
Coloranții azoici se obțin prin cuplarea sărurilor de arendiazoniu cu fenoli sau amine aromatice și au ca structură de bază un azoderivat ($Ar{-}N{=}N{-}Ar$).

Fenolii și aminele aromatice dau reacția de cuplare în poziția para față de grupa hidroxil ($-OH$) sau amino ($-NH_2$)

Exemple:



clorură de benzendiazoniu — *fenol* — *p-hidroxiazobenzen*



clorură de benzendiazoniu — *anilină* — *p-aminoazobenzen (galben de anilină)*

Info plus...

- Galbenul de anilină servește la colorarea grăsimilor, la vopsirea transparentă a maselor plastice.

Obiect colorat cu galben de anilină

Recapitulare

Ştiaţi că...

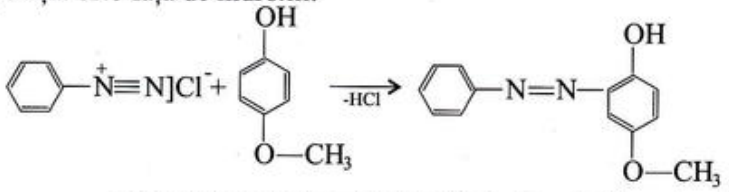
• Albastru de anilină ($C_{37}H_{30}N_3Cl$) este un colorant bazic obţinut din anilină. Este solubil în alcool şi se foloseşte la colorarea spirtului medicinal. Formele solubile în apă, obţinute prin sulfonarea nucleelor aromatice din structura colorantului cu acid sulfuric, vopsesc rezistent lâna şi mătasea.

• Albastru de metilen este un colorant bazic. Se foloseşte în medicină ca antiseptic şi ca agent de colorare a germenilor patogeni. În 1882 R. Koch a descoperit cu ajutorul lui bacilul tuberculozei.

Produse utilizate în medicină ce conţin coloranţi

Dacă poziţia para faţă de grupa hidroxil din fenoli este ocupată, cuplarea are loc în poziţia orto faţă de hidroxil.

Exemplu:

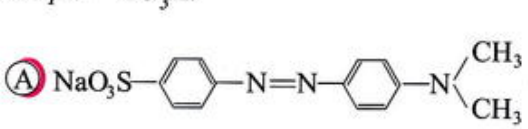


Efectuaţi experimentele A şi B din fişa de laborator 2.11.1. de la pagina 104.

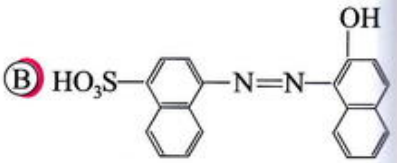
Analizaţi informaţiile prezentate mai jos referitoare la structura unui colorant şi marcaţi cu culori diferite grupele cromofore, auxocrome, solubilizante din molecula coloranţilor notaţi cu A şi B.

Un colorant are următoarea structură:

- *un schelet format din nuclee aromatice;*
- *una sau mai multe grupe cromofore (aducătoare de culoare): —N=N—, —NO_2 etc.;*
- *una sau mai multe grupe auxocrome (întăresc culoarea şi favorizează fixarea colorantului pe diferite materiale): —NH_2, —OH, —O—CH_3, —$N(CH_3)_2$ etc.;*
- *una sau mai multe grupe solubilizante, în cazul coloranţilor solubili în apă: —SO_3H.*



metiloranj

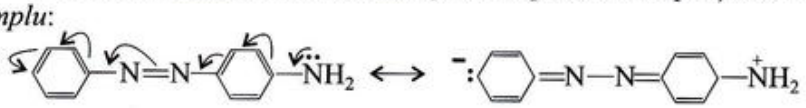


roşu acid rezistent A

În moleculele coloranţilor, există un orbital π extins, în care sunt delocalizaţi electronii π din nucleele aromatice şi din grupele cromofore şi electronii neparticipanţi la legătură din grupele auxocrome.

Acest sistem de electroni delocalizaţi este responsabil de apariţia culorilor.

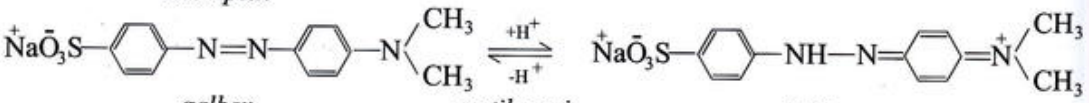
Exemplu:



galben de anilină

Unii coloranţi au structuri diferite şi, prin urmare, culori diferite în funcţie de caracterul acido - bazic al soluţiei.

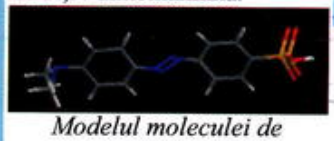
Exemplu:



galben (în mediu bazic) — *metiloranj* — *roşu (în mediu acid)*

Ştiaţi că...

• Metiloranjul a fost descoperit de P. Griess în anul 1875 prin diazotarea sării de sodiu a acidului sulfanilic şi cuplarea azoderivatului obţinut cu N,N-dimetilanilina.



Modelul moleculei de metilorange

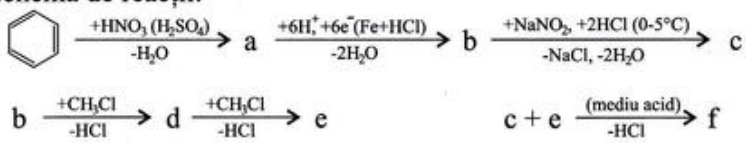
Efectuaţi experimentul C din fişa de laborator 2.11.1.

Metiloranjul este folosit ca indicator acido - bazic, având domeniul de viraj al culorii la valori ale pH-ului cuprinse între 3,1 (roşu) şi 4,4 (galben).

Coloranţii sunt utilizaţi pentru colorarea multor materiale: fibre textile, piele, blănuri, materiale plastice, cauciuc, lacuri şi cerneluri, produse cosmetice etc. Unii coloranţi sunt utilizaţi ca indicatori în chimia analitică (metiloranj, fenolftaleină) sau bacteriologie (albastru de metil).

Aplicații

1. Se consideră schema de reacții:



a) Identificați compușii organici din schema de reacții și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Indicați o caracteristică importantă a compusului f.

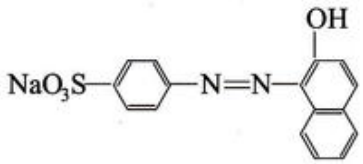
c) Calculați masa de compus f care se poate obține din 354,54 L de benzen ($\rho_{C_6H_6} = 0{,}88$ g/cm^3), dacă randamentul global al procesului este 75%.

2. Galbenul de anilină, folosit la colorarea grăsimilor și la vopsirea transparentă a maselor plastice, se obține prin cuplarea sării de diazoniu a anilinei cu anilină, în mediu slab acid.

a) Scrieți formula plană a colorantului și ecuațiilor reacțiilor de obținere din benzen.

b) Calculați masa de benzen necesară obținerii a 98,5 kg de galben de anilină, dacă randamentul global al procesului este de 80%.

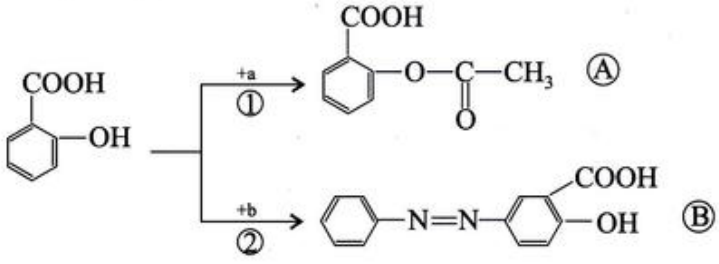
3. Portocaliul acid este un colorant folosit la vopsirea fibrelor proteice și poliamidice și are următoarea formula plană:



Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice din care se sintetizează acest colorant, știind că una dintre materiile prime este acidul sulfanilic (acid p-amino-benzensulfonic).

4. O cantitate de anilină cu masa de 46,5 kg se dizolvă într-o soluție de HCl de concentrație 4M, se răcește și apoi se adaugă o soluție de $NaNO_2$ de concentrație 25%. Sarea de diazoniu rezultată se cuplează cu 72 kg de β-naftol dizolvat într-o soluție de NaOH de concentrație 40%. Se obțin, în final, 90 kg colorant (sare de sodiu). Calculați randamentul de transformare a anilinei în colorant.

5. Acidul salicilic este materia primă în următoarele sinteze:



Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii organici a, b, A, B.

a) Compusul a este un derivat funcțional al acidului acetic.

b) Compusul b este un compus ionic.

c) Compusul A este foarte toxic pentru organismul uman.

d) Compusul A reprezintă substanța activă dintr-un medicament cu efect analgezic, antitermic și antiinflamator.

e) Compus B este un colorant azoic.

f) Reacția 1 este o reacție de hidroliză.

g) Reacția 2 este o reacție de cuplare.

Citiți cu atenție modul de lucru. Efectuați experimentele. Scrieți ecuațiile reacțiilor. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate.

Experimentul	Reactivi și ustensile	Modul de lucru	Ecuația reacției chimice	Observații și concluzii
1	2	3	4	5
A. Sinteza metiloranjului	- N,N-dimetilanilină - acid sulfanilic - NaOH, soluție 2M - HCl, soluție 2M - $NaNO_2$ - gheață - pahar Berzelius de 250 mL	Într-un pahar Berzelius de 250 mL introduceți 5 g de acid sulfanilic și 12 mL de soluție de NaOH. După dizolvare, adăugați 2g de $NaNO_2$ dizolvate în 25 mL de apă și răciți cu un amestec de apă și gheață. Tot restul experienței, temperatura trebuie să rămână sub 5°C. Adăugați 12 mL de soluție de HCl și apoi o soluție obținută din 3 g de N,N-dimetilanilină și 25 mL de soluție de HCl și amestecați. Adăugați soluție de NaOH până la reacție alcalină. Precipită sarea de sodiu a colorantului. După un repaus de câteva ore filtrați precipitatul.		Se formează foițe cristaline de culoare ..... de metiloranj.
B. Sinteza β-naftoloranjului	- acid sulfanilic - β-naftol - NaOH, soluție 2M - HCl, soluție 2M - $NaNO_2$ - ghiață - pahar Berzelius de 250 mL	Obțineți sarea de diazoniu a acidului sulfanilic ca în experimentul A și adăugați sub agitare soluția obținută din 5 g de β-naftol și 50 mL de soluție de NaOH. După puțin timp începe cristalizarea sării de sodiu a colorantului. Separați colorantul prin filtrare.		Se formează foițe ..... de β-naftoloranj.
C. Metiloranjul ca indicator acido - bazic	- metiloranj obținut în experimentul A - soluție de NaOH - soluție de HCl - eprubete	Într-o eprubetă, introduceți 2-3 mL de soluție de NaOH și în alta 2-3 mL de soluție de HCl. Introduceți apoi în fiecare eprubetă o picătură de soluție obținută prin dizolvarea metiloranjului în apă distilată.		Metiloranjul are culoarea ..... în mediu bazic și ..... în mediu acid.

2.12. Reacții de oxidare

Majoritatea compușilor organici sunt sensibili față de agenții oxidanți și, în funcție de structura lor, formează prin oxidare diferiți compuși (aldehide, cetone, acizi etc.). Agenții oxidanți și condițiile reacțiilor de oxidare sunt foarte diverse și sunt specifice fiecărei clase de compuși organici.

Printre cei mai utilizați agenți oxidanți se află dicromatul de potasiu ($K_2Cr_2O_7$) și permanganatul de potasiu ($KMnO_4$). Procesele redox în care acești agenți oxidanți eliberează oxigen sunt:

- soluția neutră sau slab bazică de $KMnO_4$ (reactiv Baeyer)

$$2\overset{+7}{K}\overset{+7}{Mn}\overset{-2}{O_4} + H_2O \rightarrow 2KOH + 2\overset{+4}{Mn}O_2 + 3[\overset{0}{O}]$$

- soluția acidă de $K_2Cr_2O_7$

$$K_2\overset{+6}{Cr_2}\overset{-2}{O_7} + 4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + 4H_2O + 3[\overset{0}{O}]$$

- soluția acidă de $KMnO_4$

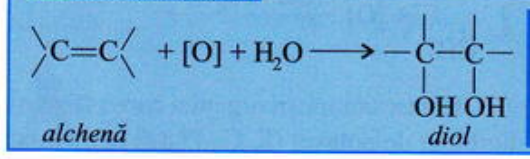
$$2\overset{+7}{K}\overset{+7}{Mn}\overset{-2}{O_4} + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 3H_2O + 5[\overset{0}{O}]$$

Analizați informațiile din schema 2.12.1. și completați ecuațiile prezentate mai jos. Indicați denumirile reactanților și ale produșilor de reacție.

Schema 2.12.1.

1. Oxidarea blândă a alchenelor

Schema generală:

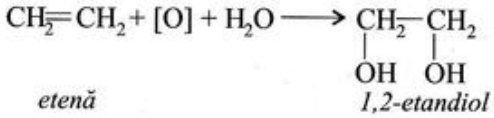


alchenă — *diol*

Condiții:

- soluție neutră sau slab bazică de $KMnO_4$ (reactiv Baeyer)

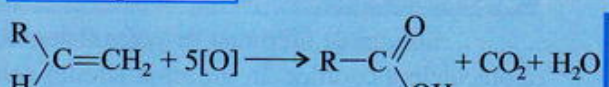
Exemplu:



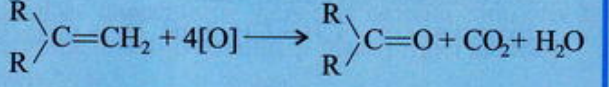
etenă — *1,2-etandiol*

2. Oxidarea energică a alchenelor

Schema generală:



alchenă — *acid*

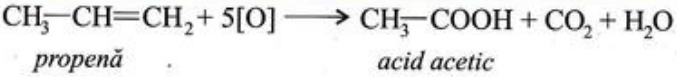


alchenă — *cetonă*

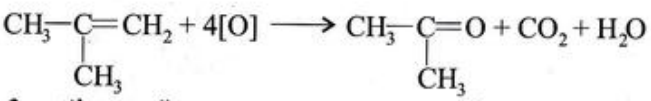
Condiții:

- soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ sau de $KMnO_4$

Exemple:



propenă — *acid acetic*



2-metilpropenă — *propanonă*

Recapitulare

3. Oxidarea alchilbenzenilor la catena laterală

Schema generală:

$Ar-CH_3 + 3[O] \longrightarrow Ar-COOH + H_2O$
arenă *acid*

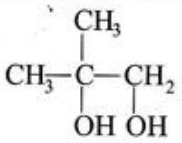
$Ar-CH_2-CH_2-R + 5[O] \longrightarrow Ar-COOH + R-COOH + H_2O$
arenă *acid* *acid*

Condiții:
- soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ sau de $KMnO_4$ la cald.

Exemple:

$C_6H_5-CH_3 + 3[O] \longrightarrow C_6H_5-COOH + H_2O$
toluen *acid benzoic*

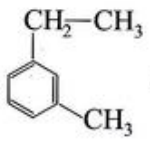
$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3 + 5[O] \longrightarrow C_6H_5-COOH + CH_3-COOH + H_2O$
propilbenzen *acid benzoic* *acid acetic*

a) ..... $+ [O] + H_2O \xrightarrow{(KMnO_4)}$ 

b) $CH_3-CH_2-CH=CH_2 + [O] \xrightarrow{(K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4)}$ .....

c) ..... $+ 3[O] \xrightarrow{(KMnO_4 + H_2SO_4)} CH_3-CH_2-C(=O)-CH_3 + CH_3-COOH$

d) ..... $+ 6[O] \xrightarrow{(KMnO_4 + H_2SO_4)} HOOC-C_6H_4-COOH + 2H_2O$

e)  $+ [O] \xrightarrow{(KMnO_4 + H_2SO_4)}$ .....

Printre compușii organici care suferă oxidări în prezența soluțiilor acide de dicromat de potasiu ($K_2Cr_2O_7$) și permanganat de potasiu ($KMnO_4$), se află și alcoolii.

1. Oxidarea blândă a alcoolilor primari

Schema generală:

$R-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{+[O]} R-CH=O \xrightarrow{+[O]} R-COOH$

Condiții:
- soluție diluată de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4

Soluția de dicromat de potasiu acidulată cu acid sulfuric nu scindează moleculele alcoolilor. În prezența acestei soluții oxidante, alcoolii primari se oxidează la aldehide, iar acestea se oxidează la acizi, dacă se prelungește timpul de contact cu agentul oxidant.

Exemplu: $CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{+[O]} CH_3-CH=O \xrightarrow{+[O]} CH_3-COOH$

etanol (alcool etilic) *etanal (acetaldehidă)* *acid etanoic (acid acetic)*

Fiole pentru testarea alcoolemiei

Efectuați experimentul A din fișa de laborator 2.12.2. de la pagina 109.

Testul de alcoolemie la conducătorii auto se bazează pe reacția de oxidare blândă a etanolului. Fiola pentru testare conține granule de silicagel impregnate cu soluție acidulată de dicromat de potasiu. Culoarea verde care apare la un test pozitiv este datorată ionilor Cr^{3+}.

2. Oxidarea eneregică a alcoolilor primari

Schema generală:	*Condiții:*
$R-CH_2-OH + 2[O] \longrightarrow R-COOH + H_2O$ *alcool primar* *acid*	• soluție de $KMnO_4$ și H_2SO_4

Agenții oxidanți mai energici, cum este soluția de permanganat de potasiu acidulată cu acid sulfuric, oxidează alcoolii primari până la acizi.

Exemplu: $CH_3-CH_2-OH + 2[O] \longrightarrow CH_3-COOH + H_2O$

etanol (alcool etilic) — *acid etanoic (acid acetic)*

Efectuați experimentul B din fișa de laborator 2.12.2. de la pagina 109.

Produs obținut prin fermentație acetică

Oxidarea alcoolului etilic la acid acetic poate avea loc și sub influența unor enzime (fermentația acetică). Așa se obține oțetul alimentar din vin (oțetirea vinului).

• *Analizați procesul redox și stabiliți coeficienții în ecuația reacției de oxidare de mai jos.*

$$C_6H_5-\overset{-1}{C}H_2-OH + K\overset{+7}{M}nO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5-\overset{+3}{C}OOH + K_2SO_4 + \overset{+2}{M}nSO_4 + H_2O$$

$\overset{-1}{C} \xrightarrow{-4e^-} \overset{+3}{C}$ oxidare | 5

$\overset{+7}{Mn} \xrightarrow{+5e^-} \overset{+2}{Mn}$ reducere | 4

• *Identificați compusul organic a din următoarea ecuație, studiați procesul redox și stabiliți coeficienții.*

$$a + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=O + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Aplicații

1. Completați ecuațiile următoarelor reacții de oxidare:

a) $CH_3-CH_2-CH_2-OH + [O] \xrightarrow{(K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4)}$ .....

b) $C_6H_5-CH_2-OH + 2[O] \xrightarrow{(KMnO_4 + H_2SO_4)}$ .....

c) $CH_2=CH-CH_2-CH_2-OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$ .....

d) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_2-OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow$ .....

2. O probă de soluție de etanol de concentrație 92% este oxidată cantitativ la acid acetic de 200 mL de soluție acidă de $KMnO_4$ de concentrație 0,8M. Determinați masa probei analizate.

3. O probă cu masa de 234 g dintr-un amestec echimolecular de metanol și etanol este oxidată cantitativ cu o soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ de concentrație 1,6M. Considerând că din reacție rezultă numai compuși carbonilici, determinați:

a) compoziția exprimată în procente de masă a amestecului de compuși carbonilici;

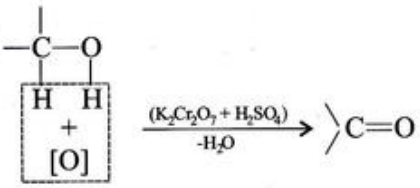
b) volumul soluției de $K_2Cr_2O_7$ necesar oxidării amestecului de alcooli;

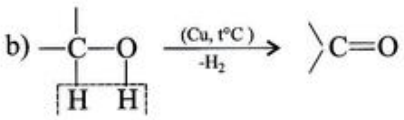
c) masa soluției de H_2SO_4 de concentrație 98% folosită pentru obținerea soluției oxidante.

4. O probă cu masa de 60,6 g dintr-un amestec de metanol și etanol, în raport molar 2:3, este oxidată cantitativ cu o soluție acidă de $KMnO_4$ de concentrație 1 mol/L. Știind că acidul metanoic (HCOOH) se oxidează în condițiile date la CO_2 și H_2O, determinați:

a) masa molară medie a amestecului de alcooli;
b) volumul soluției de $KMnO_4$ necesar oxidării amestecului de alcooli;
c) masa soluției de NaOH de concentrație 20% care neutralizează acidul carboxilic rezultat din reacție.

5. Analizați informațiile referitoare la oxidarea blândă a alcoolilor prezentate în următoarea schemă generală:

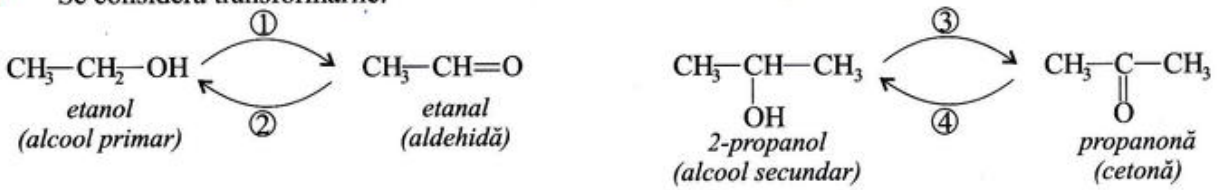
a) 

b) 

Asociați prin săgeți fiecare alcool din coloana A cu produsul său de oxidare din coloana B.

A	B
• $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH \xrightarrow[(K_2Cr_2O_7+H_2SO_4)]{+[O],\ -H_2O}$ *alcool primar*	• $CH_2=O$ *aldehidă*
• $CH_3-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[(K_2Cr_2O_7+H_2SO_4)]{+[O],\ -H_2O}$ *alcool secundar*	• nu se oxidează
• $CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH_3 \xrightarrow[(K_2Cr_2O_7+H_2SO_4)]{+[O]}$ *alcool terțiar*	• $CH_3-CH(CH_3)-CH=O$ *aldehidă*
• $CH_3-OH \xrightarrow[-H_2]{(Cu)}$ *alcool primar*	• $CH_3-C(=O)-CH_3$ *cetonă*
• $CH_2=CH-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow[-H_2]{(Cu)}$ *alcool secundar*	• $CH_2=CH-C(=O)-CH_3$ *cetonă*

6. Se consideră transformările:



și reactanții: $KMnO_4 + H_2SO_4$, $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, O_2, $KMnO_4$, Cu (t°C), H_2 (Ni), $LiAlH_4$, $C_2H_5—OH + Na$, $Cl_2(CCl_4)$.

Indicați care dintre reacțiile 1, 2, 3, 4 sunt reacții de oxidare și care sunt reacții de reducere. Indicați care sunt reactanții corespunzători fiecărei reacții.

7. Completați ecuațiile și stabiliți coeficienții prin metoda redox:

a) $C_6H_5—CH_2—OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow$

b) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

Fișa de laborator 2.12.2.

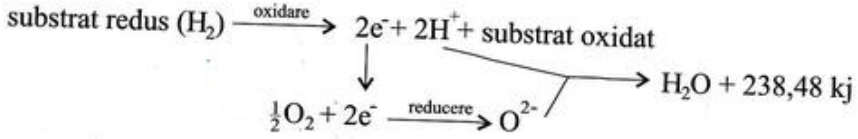
Citiți cu atenție modul de lucru. Efectuați experimentele. Scrieți ecuațiile reacțiilor. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate.

Citiți cu atenție modul de lucru. Efectuați experimentele. Scrieți ecuațiile reacțiilor. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate.

Experimentul	Reactivi și ustensile	Modul de lucru	Ecuația reacției chimice	Observații și concluzii
1	2	3	4	5
A. Oxidarea blândă a etanolului	- $K_2Cr_2O_7$, soluție 2% - H_2SO_4, soluție diluată - etanol - eprubetă	Introduceți într-o eprubetă 2 mL de soluție de $K_2Cr_2O_7$ și 1 mL de soluție de H_2SO_4. Adăugați 1 mL de etanol, introduceți eprubeta într-o baie de apă și încălziți până la schimbarea culorii din portocaliu în verde. La sfârșit, adăugați 1-2 mL n-hexan și agitați. Transferați stratul organic într-o altă eprubetă, adăugați 1-2 mL de soluție Tollens și încălziți pe baie de apă.	$R—CH=O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow$ *aldehidă* *reactiv Tollens* $\rightarrow R—COOH + 2Ag + 4NH_3 + H_2O$ *acid*	Etanolul schimbă în ..... culoarea portocalie a $K_2Cr_2O_7$. Etanolul s-a oxidat la ..... care a redus reactivul Tollens la .....
B. Oxidarea energică a etanolului	- $KMnO_4$, soluție diluată - H_2SO_4, soluție concentrată - etanol - eprubetă	Într-o eprubetă, introduceți 2 mL de etanol și apoi 2-3 mL de soluție violetă de $KMnO_4$ și câteva picături de H_2SO_4. Încălziți ușor și mirosiți.		Soluția de $KMnO_4$ se ..... Etanolul s-a oxidat la ..... care are un miros specific (de .....).

Portofoliu

• Un proces cu caracter de universalitate pentru toate organismele aerobe îl constituie oxidarea hidrogenului conținut în moleculele organice ale substratului de către oxigenul atmosferic, cu formare de apă și eliberare de energie, conform schemei:



Aceste procese sunt catalizate de enzime numite oxireductaze.

• Vitamina C poate fi oxidată de foarte mulți agenți oxidanți, printre care se află și oxigenul molecular (O_2). Reacționând cu oxigenul, vitamina C împiedică oxidarea unor componente ale alimentelor, protejează grăsimile împotriva râncezirii și limitează oxidarea ionilor nitrit (NO_2^-) la ionii nitrat (NO_3^-). Este motivul pentru care vitamina C este numită antioxigen.

Documentați-vă și aflați mai multe informații despre aceste procese de oxido-reducere și elaborați un referat cu această temă.

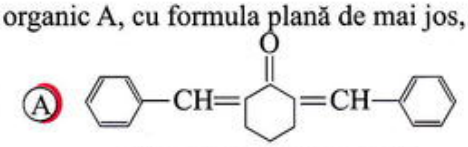
Test de evaluare

3p **1.*** Identificați intermediarii din sintezele prezentate mai jos, scrieți ecuațiile reacțiilor chimice și indicați tipul fiecărei reacții alegând dintre: condensare aldolică, condensare crotonică, diazotare, oxidare, cuplare, reducere.

a) $CH_2{=}O + CH_3{-}CH{=}O \longrightarrow a \xrightarrow[-H_2O]{} b \xrightarrow{+2H_2(Ni)} c \xrightarrow[-H_2O]{+[O](K_2Cr_2O_7+\,H_2SO_4)} d$

b) $O_2N{-}C_6H_4{-}NH_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+HNO_2,\,+HCl\ (0\text{-}5°C)} e \xrightarrow[-HCl]{+\beta\text{-naftol}} f$

3p **2.*** Compusul organic A, cu formula plană de mai jos, este un produs de condensare crotonică.



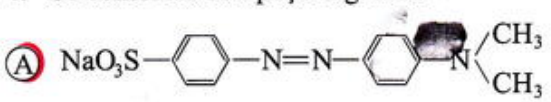
dibenzilidenciclohexanonă

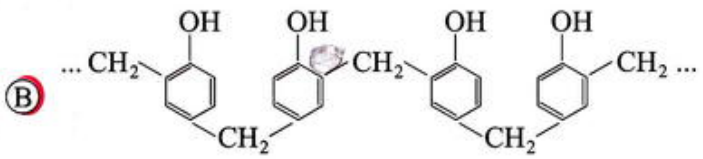
Determinați:

a) formula moleculară a compusului A;
b) conținutul în oxigen, procente de masă, al compusului A;
c) nesaturarea echivalentă a compusului A;
d) componenta metilenică și componenta carbonilică din care se obține compusul A;
e) masa de componentă carbonilică necesară obținerii a 2 kmoli de compus A.

2p **3.*** Calculați masa de soluție de etanol de concentrație 94% care reacționează cu 200 mL de soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ 1M.

1p **4.*** Se consideră compușii organici.





Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la cei doi compuși organici.

a) Compusul A se obține din acidul sulfanilic printr-o reacție de diazotare și una de cuplare.

b) Compusul B își schimbă structura și culoarea în funcție de caracterul acido - bazic al soluției în care se află.

c) Soluția alcoolică de compus B se folosește ca lac anticoroziv și electroizolant.

d) Compusul A este un produs de condensare crotonică. *Notă: 1 punct din oficiu*

Concluzii

- Reacțiile compușilor organici pot fi grupate în patru tipuri de bază: reacții de substituție, reacții de adiție, reacții de eliminare și reacții de transpoziție.
- Cele mai importante reacții de substituție sunt: halogenarea alcanilor, halogenarea, alchilarea, nitrarea și sulfonarea compușilor aromatici, esterificarea și hidroliza.
- Cele mai importante reacții de adiție sunt: adiția halogenilor și a hidracizilor la alchene și alchine, hidrogenarea compușilor nesaturați, condensarea aldolică, polimerizarea monomerilor vinilici.
- Cele mai importante reacții de eliminare sunt: dehidrohalogenarea compușilor halogenați și deshidratarea alcoolilor.
- Multe dintre aceste reacții sunt utilizate în sinteza unor compuși organici cu importanță practică.

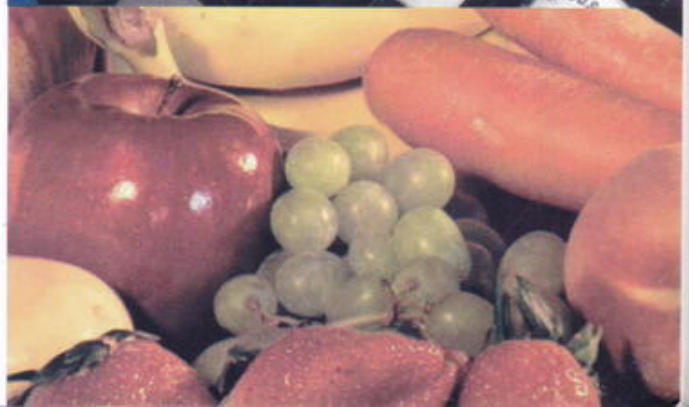
3

Caracterul acido-bazic al unor compuşi organici

3.1. Caracter acid, caracter bazic
3.2. Compuşi organici cu caracter acid
3.3. Compuşi organici cu caracter bazic

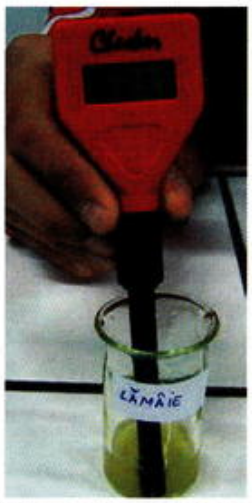
Competenţe specifice:

- să identifici compuşii organici cu caracter acid şi compuşii organici cu caracter bazic după grupele funcţionale pe care le conţin în moleculă;
- să verifici experimental principalele proprietăţi datorate caracterul acid sau bazic şi să interpretezi rezultatele experimentelor;
- să reprezinţi prin ecuaţii chimice comportarea chimică a unor compuşi cu caracter acid sau bazic;
- să aplici algoritmii specifici în rezolvarea unor probleme;
- să corelezi utilizările unor compuşi cu caracterul lor acid sau bazic.



3.1. Caracter acid, caracter bazic

Caracterul acid şi caracterul bazic sunt specifice şi unor compuşi organici şi au aceeaşi semnificaţie ca şi în cazul acizilor şi bazelor anorganice.



Aliment cu caracter acid

❍ Conform teoriei protolitice, **acizii** sunt specii chimice (molecule sau ioni) capabile să cedeze protoni (H^+).

În molecula unui acid, atomul de hidrogen este legat de un atom de nemetal printr-o legătură covalentă polară. În general, tăria unui acid HA este influenţată de polaritatea şi de labilitatea legăturii hidrogen - nemetal şi de stabilitatea anionului A^-.

Ionizarea acizilor foarte tari este, practic, o reacţie totală:

$$HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$$

Acizii slabi ionizează puţin în soluţie apoasă, reacţia fiind reversibilă:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

$$k_a = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]} \text{ şi } pk_a = -\lg k_a$$

Un acid este cu atât mai tare cu cât valoarea constantei de aciditate k_a este mai mare sau cu cât valoarea exponentului de aciditate pk_a este mai mică. Acizii tari au $k_a > 1$ şi pk_a negativ.

Exemple:

acid tare: $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$

$k_a = 10^7$ mol/L, $pk_a = -7$

acid slab: $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$

$k_{a1} = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $pk_{a1} = 6{,}36$

$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$

$k_{a2} = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$ mol/L, $pk_{a2} = 10{,}31$

Aliment cu caracter neutru

❍ Conform teoriei protolitice, **bazele** sunt specii chimice (molecule sau ioni) capabile să accepte protoni (H^+).

O bază posedă la unul din atomii ei o pereche de electroni neparticipanţi la legătură de care se poate fixa un proton (H^+) printr-o legătură covalentă coordinativă.

Ionizarea bazelor foarte tari este, practic, o reacţie totală:

$$B + H_2O \rightarrow HO^- + BH^+$$

Bazele slabe ionizează puţin în soluţie apoasă, reacţia fiind reversibilă:

$$B + H_2O \rightleftharpoons HO^- + BH^+$$

$$k_b = \frac{[HO^-]\cdot[BH^+]}{[B]} \text{ şi } pk_b = -\lg k_b$$

O bază este cu atât mai tare cu cât valoarea constantei de bazicitate k_b este mai mare sau cu cât valoarea exponentului de bazicitate pk_b este mai mică.

Exemplu:

bază slabă: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$

Recapitulare

$k_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $pk_b = 4{,}74$

❍ Un acid (HA), prin cedarea unui proton, se transformă în baza conjugată (A^-), iar o bază (A^-), prin acceptarea unui proton, trece în acidul conjugat (HA):

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$$

Cu cât un acid este mai tare (cedează mai uşor protoni), cu atât baza lui conjugată este mai slabă (acceptă mai greu protoni) şi invers.

Pentru un cuplu acid - bază conjugată, la 25°C, sunt valabile relaţiile:

$$k_a \cdot k_b = 10^{-14} \text{ şi } pk_a + pk_b = 14$$

Se recomandă caracterizarea unui cuplu acid - bază conjugată numai prin constanta de aciditate (k_a) sau prin exponentul de aciditate (pk_a).

Exemplu: H_2CO_3/HCO_3^- $k_a = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$ mol/L $pk_a = 6{,}37$

NH_4^+/NH_3 $k_a = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$ mol/L $pk_a = 9{,}25$

❍ Un acid reacţionează cu baza conjugată a unui acid mai slab decât el, punând în libertate acidul mai slab.

Exemplu: $HCl + CH_3-COO^- \longrightarrow Cl^- + CH_3-COOH$

$k_a (HCl) = 10^7$ mol/L; $k_a (CH_3COOH) = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol/L

O bază reacţionează cu acidul conjugat al unei baze mai slabe decât ea, punând în libertate baza mai slabă.

Exemplu: $HO^- + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$

Aplicaţii

1. Completaţi ecuaţiile următoarelor reacţii de ionizare:

a) ..... + $H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+$

b) $HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons$ ..... + ...

c) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons$ ..... + HO^-

2. Scrieţi expresia constantei de aciditate pentru acidul cianhidric (HCN) şi expresia constantei de bazicitate pentru metilamină (CH_3NH_2).

$HCN + H_2O \rightleftharpoons CN^- + H_3O^+$ $\quad$ $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + HO^-$

3. Identificaţi reacţia posibilă şi completaţi ecuaţia ei. Se dau: $k_a(HCl) = 10^7$ mol/L, $k_a(H_2S) = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$ mol/L.

$NaHS + HCl \rightarrow$

$NaCl + H_2S \rightarrow$

4. Cunoscând constanta de aciditate a acidului acetic $k_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol/L, calculaţi:

a) pk_a pentru acidul acetic;

b) k_b pentru ionul acetat.

3.2. Compuşi organici cu caracter acid

Legume şi fructe ce conţin substanţe cu caracter acid

Printre compuşii organici cu caracter acid se află: alcoolii, fenolii şi acizii carboxilici. Caracterul acid al acestor compuşi organici este datorat grupei —OH şi variază în funcţie de polaritatea legăturii O—H şi de stabilitatea bazelor conjugate.

Efectuaţi experimentele indicate în fişa de laborator 3.2.1. de la pagina 121.

Experimentele arată că aciditatea creşte în ordinea:

alcooli < fenoli < acizi carboxilici

În molecula alcoolilor (R—OH), radicalul hidrocarbonat saturat exercită un efect respingător de electroni şi măreşte densitatea de electroni de la atomul de oxigen. Din acest motiv, legătura O—H din alcooli este mai puţin polară decât legătura O—H din apă, şi, în consecinţă, alcoolii cedează protoni (H^+) mai greu decât apa. Alcoolii sunt acizi mai slabi decât apa. Au constante de aciditate de ordinul 10^{-16} - 10^{-18} (pk_a = 10 - 18).

Alcoolii nu ionizează practic în soluţie apoasă, nu schimbă culoarea indicatorilor acido - bazici, dar au capacitatea de a reacţiona cu metalele active (Na, K, Mg, Al). De exemplu, metalele alcaline reacţionează cu alcoolii anhidri cu formare de alcoolaţi sau alcoxizi (R—O^-Me^+) şi cu degajare de hidrogen.

Exemplu: $CH_3—CH_2—OH + Na \longrightarrow CH_3—CH_2—O^-Na^+ + \frac{1}{2}H_2$

etanol (alcool etilic) — *etanolat de sodiu (etoxid de sodiu)*

Pentru că alcoolii sunt acizi mai slabi decât apa, reacţia metalelor alcaline cu alcoolii anhidri este mai puţin violentă decât reacţia lor cu apa.

Sistemul etanol - sodiu este utilizat ca agent reducător, de exemplu, pentru reducerea compuşilor carbonilici la alcooli.

În enunţul de mai jos, alegeţi variantele corecte. Tăiaţi cuvintele nepotrivite.

Alcoolaţii alcalini sunt substanţe ionice şi în stare pură sunt solide cristalizate/lichide incolore. Anionii alcoolat (R—O^-) sunt bazele conjugate ale/acizii conjugaţi ai alcoolilor corespunzători. Pentru că alcoolii sunt acizi foarte slabi/tari, mai slabi/tari decât apa, alcoolaţii sunt baze foarte slabe/tari, mai slabe/tari decât ionul hidroxid (HO^-). Anionii alcoolat pot/nu pot deplasa ionii hidroxid din apă.

În prezenţa apei, alcoolaţii alcalini hidrolizează puternic.

Exemplu: $CH_3—CH_2—O^-Na^+ + H_2O \longrightarrow CH_3—CH_2—OH + Na^+OH^-$

etoxid de sodiu — *alcool etilic*

Echilibrul acestei reacţii de hidroliză este total deplasat spre dreapta şi se regenerează cantitativ alcoolul.

Completaţi ecuaţiile următoarelor reacţii:

a) ..... + K $\longrightarrow$ $CH_3—O^-K^+ + \frac{1}{2}H_2$

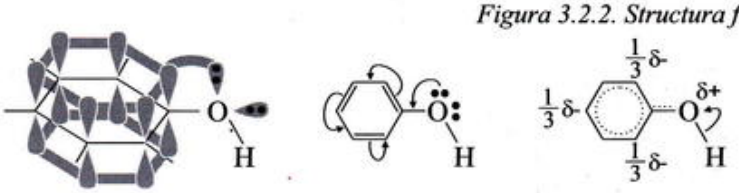
b) $CH_2(OH)—CH_2(OH) + Na \longrightarrow$ ..... + ...

c) ..... + Mg ⟶ $(CH_3—CH_2—O)_2Mg + H_2$

d) $CH_3—\underset{\underset{OK}{|}}{CH}—CH_3 + H_2O$ ⟶ ..... + ...

❍ În molecula unui fenol, unul dintre cei doi orbitali dielectronici ai atomului de oxigen este orientat paralel cu orbitalul p al atomului de carbon de care se leagă atomul de oxigen şi se întrepătrunde lateral cu acesta. Astfel, orbitalul π extins din nucleul benzenic se prelungeşte spre atomul de oxigen şi permite deplasarea spre nucleul aromatic a perechii de electroni din acest orbital dielectronic al atomului de oxigen (figura 3.2.2.).

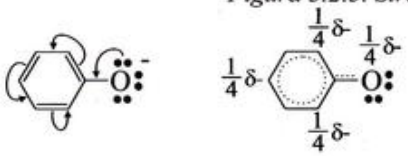
Figura 3.2.2. Structura fenolului



Drept urmare, se micşorează densitatea de electroni de la atomul de oxigen, care se pozitivează, şi se măreşte densitatea de electroni în orbitalul π extins din nucleul aromatic. Atomul de oxigen pozitivat devine mai atrăgător de electroni şi polarizează mai mult legătura O—H. Astfel, legătura O—H din fenoli este mai slabă decât legătura O—H din alcooli şi din apă.

În anionul fenolat (Ar—O^-), delocalizarea electronilor descrisă mai sus este mai accentuată şi are ca efect delocalizarea sarcinii negative de la atomul de oxigen spre nucleul benzenic şi stabilizarea acestui anion (figura 3.2.3.)

Figura 3.2.3. Structura anionului fenolat



În consecinţă, fenolii au o tendinţă mai accentuată de a ceda protoni decât alcoolii, iar anionii fenolat au o tendinţă mai mică de a accepta protonii decât anionii alcoolat. Fenolii sunt acizi mai tari decât alcoolii şi decât apa. Au constante de aciditate de ordinul 10^{-8} - 10^{-10} (pk_a = 8 - 10).

Echilibrul de ionizare a fenolilor este mult deplasat spre stânga.

Exemplu: $C_6H_5—OH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5—O^- + H_3O^+$

Fenolii nu impresionează indicatorii acido - bazici, dar au capacitatea de a reacţiona cu metalele alcaline şi cu hidroxizii alcalini, în condiţii care fac reacţiile posibile din punct de vedere cinetic.

Exemplu: $C_6H_5—OH + Na \longrightarrow C_6H_5—O^-Na^+ + \frac{1}{2}H_2$

fenol — *fenolat de sodiu (fenoxid de sodiu)*

$C_6H_5—OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5—ONa + H_2O$

fenol — *fenolat de sodiu*

Analizaţi constantele de aciditate sau exponenţii de aciditate şi alegeţi reacţiile posibile. Tăiaţi variantele incorecte. Comparaţi concluziile teoretice cu rezultatul experimentelor.

a) $C_6H_5—OH + Na_2CO_3 \rightarrow C_6H_5—ONa + NaHCO_3$

Ştiaţi că...

• Fenolul, C_6H_5OH, a fost descoperit şi izolat în gudronul de la distilarea uscată a cărbunelui de pământ de către F.F. Runge, în 1832, care l-a denumit acid carbolic.

• Mulţi fenoli se găsesc combinaţi cu alte substanţe în diferite produse naturale de origine vegetală (răşină de conifere, esenţe naturale, materii tanante etc.).

Răşină

- $C_6H_5—OH$
  $k_a=1,3\cdot10^{-10}$ mol/L, $pk_a=9,9$
- H_2CO_3
  $k_a=4,3\cdot10^{-7}$ mol/L, $pk_a=6,37$
- HCO_3^-
  $k_a=4,8\cdot10^{-11}$ mol/L, $pk_a=0,32$
- CH_3COOH
  $k_a=1,8\cdot10^{-5}$ mol/L, $pk_a=4,75$

Info plus...

O sursă importantă de fenol şi crezoli sunt gudroanele obţinute prin distilarea uscată a cărbunilor de pământ. Din aceste gudroane, fenolii se izolează prin dizolvare în soluţie de sodă caustică. Din soluţiile de fenolaţi, sunt precipitaţi de acizi.

Ştiaţi că...

Ca şi alţi fenoli, rezorcina (1,3-benzendiol) are acţiune antibacteriană şi antiseptică. Se foloseşte la obţinerea unor loţiuni şi creme cu acţiune dezinfectantă.

Produs ce conţine rezorcină

b) $C_6H_5—OH + NaHCO_3 \rightarrow C_6H_5—ONa + CO_2 + H_2O$

c) $C_6H_5—ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5—OH + NaHCO_3$

d) $C_6H_5—OH + CH_3—COONa \rightarrow C_6H_5—ONa + CH_3—COOH$

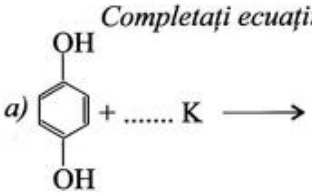
e) $C_6H_5—ONa + CH_3—COOH \rightarrow C_6H_5—OH + CH_3—COONa$

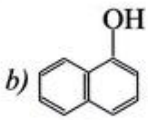
Fenolii reacţionează cu carbonaţii neutri alcalini, dar nu reacţionează cu carbonaţii acizi alcalini. Fenolii sunt acizi mai slabi decât acidul carbonic şi decât acizii carboxilici şi sunt deplasaţi din fenolaţi de către aceşti acizi.

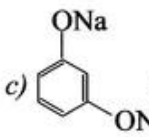
Ionul fenolat ($Ar—O^-$) este o bază mai slabă decât ionul hidroxid (HO^-). În soluţie apoasă, fenolaţii alcalini sunt parţial hidrolizaţi, soluţia având caracter bazic.

Exemplu: $C_6H_5—ONa + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5—OH + NaOH$

Completaţi ecuaţiile următoarelor reacţii:

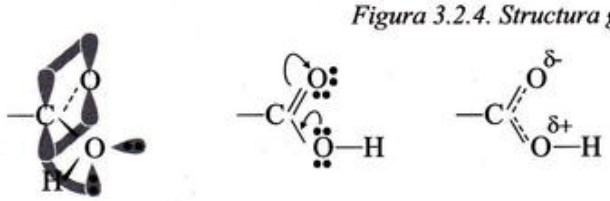
a)  + ... K ⟶

b)  + NaOH ⟶

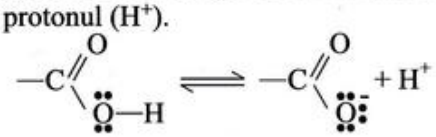
c)  + ... HCl ⟶

❍ În grupa carboxil (—COOH), se formează un orbital π extins prin întrepătrunderea laterală a orbitalului p al atomului de carbon cu un orbital p monoelectronic al atomului de oxigen dublu legat şi cu un orbital hibrid dielectronic al atomului de oxigen din grupa —OH (figura 3.2.4.).

Figura 3.2.4. Structura grupei carboxil

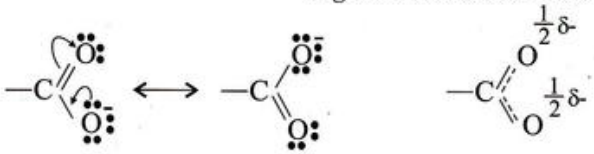


În acest orbital π extins, sunt delocalizaţi electronii π din legătura C=O şi perechea de electroni din orbitalul dielectronic al atomului de oxigen din grupa —OH. Ca urmare a acestei delocalizări de electroni, apare o densitate de electroni mai mică la atomul de oxigen din grupa —OH. Acest atom de oxigen devine mai atrăgător de electroni şi determină o polaritate mai mare a legăturii —OH. În consecinţă, atomul de hidrogen este mai slab legat şi grupa carboxil cedează relativ uşor protonul (H^+).



În ionul carboxilat ($—COO^-$), deplasarea de electroni descrisă mai sus este mai accentuată şi stabilizează acest anion (figura 3.2.5.)

Figura 3.2.5. Structura ionului carboxilat



Soluţia de acid acetic are caracter acid

Aceste aspecte structurale determină la compuşii carboxilici un caracter acid mai pronunţat decât cel al fenolilor.

Acizii carboxilici sunt acizi slabi. Au constante de aciditate de ordinul 10^{-5}.

În soluţie apoasă, acizii carboxilici sunt parţial ionizaţi.

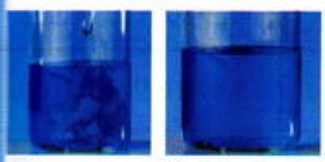
Exemplu: $CH_3—COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3—COO^- + H_3O^+$

acid acetic *acetat*

Acizii carboxilici inferiori lichizi, anhidri sau în soluţie apoasă, reacţionează cu metalele active, cu oxizii bazici şi au bazele insolubile.

Exemple: $2CH_3—COOH + Mg \longrightarrow (CH_3—COO)_2Mg + H_2$

acid acetic *acetat de magneziu*



Reacţia acidului acetic cu hidroxidul de cupru.

$2CH_3—COOH + CuO \longrightarrow (CH_3—COO)_2Cu + H_2O$

acid acetic *acetat de cupru*

$2CH_3—COOH + Cu(OH)_2 \longrightarrow (CH_3—COO)_2Cu + 2H_2O$

acid acetic *acetat de cupru*

Acizii organici, lichizi sau solizi, solubili sau insolubili în apă, reacţionează cu soluţiile apoase ale hidroxizilor alcalini cu formare de săruri solubile.

Exemple: $CH_3—COOH + NaOH \longrightarrow CH_3—COONa + H_2O$

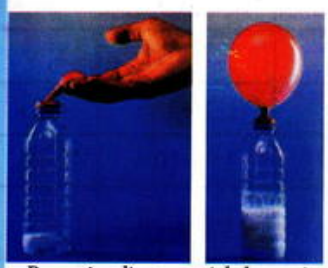
acid acetic *acetat de sodiu*

$C_6H_5—COOH + KOH \longrightarrow C_6H_5—OK + H_2O$

acid benzoic *benzoat de potasiu*

$HOOC—COOH + 2NaOH \longrightarrow NaOOC—COONa + 2H_2O$

acid oxalic *oxalat de sodiu*



Reacţia dintre acidul acetic şi carbonatul de sodiu

Analizaţi constantele de aciditate sau exponenţii de aciditate şi alegeţi reacţia posibilă din fiecare secvenţă. Tăiaţi varianta incorectă. Comparaţi concluziile teoretice cu rezultatul experimentelor din fişa de laborator 3.2.1.

a) $CH_3—COOH + Na_2CO_3 \rightarrow CH_3—COONa + NaHCO_3$

$CH_3—COONa + NaHCO_3 \rightarrow CH_3—COOH + Na_2CO_3$

b) $CH_3—COOH + NaHCO_3 \rightarrow CH_3—COONa + H_2CO_3 \begin{matrix} \nearrow CO_2 \\ \searrow H_2O \end{matrix}$

$CH_3—COONa + H_2CO_3 \rightarrow CH_3—COOH + NaHCO_3$

c) $CH_3—COOH + NaCl \rightarrow CH_3—COONa + HCl$

$CH_3—COONa + HCl \rightarrow CH_3—COOH + NaCl$

d) $CH_3—COOH + C_6H_5—ONa \rightarrow CH_3—COONa + C_6H_5—OH$

$CH_3—COONa + C_6H_5—OH \rightarrow CH_3—COOH + C_6H_5—ONa$

- $CH_3—COOH$
  $k_a=1,8\cdot10^{-5}$ mol/L, $pk_a=4,75$
- H_2CO_3
  $k_a=4,3\cdot10^{-7}$ mol/L, $pk_a=6,37$
- HCO_3^-
  $k_a=4,8\cdot10^{-11}$ mol/L, $pk_a=10,32$
- HCl
  $k_a = 10^7$ mol/L, $pk_a=-7$
- $C_6H_5—OH$
  $k_a=1,3\cdot10^{-10}$ mol/L, $pk_a=9,9$

Acizii carboxilici sunt acizi mai slabi decât acizii minerali, dar mai tari decât acidul carbonic şi decât fenolii.

"Dizolvarea" acizilor carboxilici în soluții apoase de carbonați acizi alcalini, numiți uzual bicarbonați, reprezintă reacția de recunoaștere a acizilor organici.

Identificați substanțele din schema de mai jos și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

$a + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$

$2a + Zn \rightarrow b + H_2$

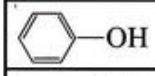
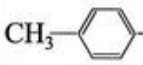
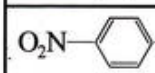
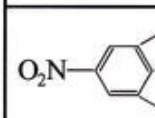
$2a + c \rightarrow b + H_2O$

$2a + d \rightarrow b + 2H_2O$

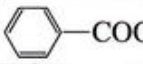
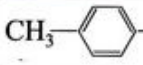
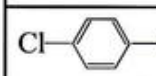
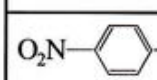
$2a + e \rightarrow b + CO_2 + H_2O$

Analizați structura fenolilor și a acizilor carboxilici din tabelele 3.2.6. și 3.2.7. și constantele sau exponenții lor de aciditate. Tăiați variantele greșite din enunțurile de mai jos.

Tabelul 3.2.6.

Fenolul	k_a (mol/L)	pk_a
 (fenol)	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,9
 (p-crezol)	$5,49 \cdot 10^{-11}$	10,26
 (p-nitrofenol)	$7 \cdot 10^{-8}$	7,15
 2,4,6-trinitrofenol (acid picric)	0,56	0,25

Tabelul 3.2.7.

Acidul carboxilic	k_a (mol/L)	pk_a
$CH_3—COOH$ (acid acetic)	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
$CH_3—CH_2—COOH$ (acid propanoic)	$1,33 \cdot 10^{-5}$	4,87
$Cl—CH_2—COOH$ (acid cloroacetic)	$155 \cdot 10^{-5}$	2,86
 (acid benzoic)	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,2
 (acid p-metilbenzoic)	$4,2 \cdot 10^{-5}$	4,38
 (acid p-clorobenzoic)	$10,3 \cdot 10^{-5}$	3,97
 (acid p-nitrobenzoic)	$36 \cdot 10^{-5}$	3,42

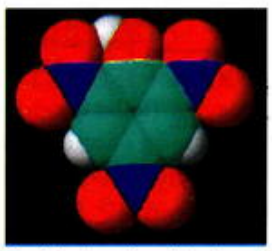
a) Radicalul metil mărește/micșorează aciditatea fenolilor și a acizilor carboxilici.

b) Atomul de clor și grupa nitro ($—NO_2$) măresc/micșorează aciditatea fenolilor și a acizilor carboxilici.

Grupele respingătoare de electroni măresc densitatea de electroni de la atomul de oxigen din grupa —OH fenolică sau din grupa carboxil și destabilizează anionii fenolat ($R—O^-$) și carboxilat ($R—COO^-$) și, astfel, micșorează aciditatea fenolilor și a acizilor carboxilici. Radicalii alchil sunt grupe respingătoare de electroni.

Știați că...

În 1886, francezii au început să folosească acidul picric ca exploziv pentru gloanțe. În războiul ruso - japonez din 1904 - 1905 a fost utilizat ca exploziv militar. Din cauza caracterului acid, acidul picric este coroziv. Atacă metalele și formează picrați care sunt mai instabili decât acidul picric. De aceea, utilizarea lui în scopuri militare a fost limitată.



Modelul moleculei de acid picric

Grupele atrăgătoare de electroni micşorează densitatea de electroni de la atomul de oxigen din grupa —OH fenolică sau din grupa carboxil şi stabilizează anionii fenolat şi carboxilat şi, astfel, măresc aciditatea fenolilor şi a acizilor carboxilici. Grupele cu efect atrăgător de electroni sunt: atomii de halogen, $—NO_2$, >C=O, —COOH etc.

Comparaţi caracterul acid al compuşilor organici din fiecare secvenţă şi înscrieţi semnul > sau < între formulele lor plane, astfel încât, să fie indicată corect variaţia acidităţii. Argumentaţi.

a) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—COOH$ $\qquad$ $\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH_2}}—COOH$

b) $CH_3—\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}$—⟨benzen⟩—OH $\qquad$ $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}$—⟨benzen⟩—OH

c) $CH_3—CH_2—OH$ $\qquad$ $CH_3—OH$

Aplicaţii

***1.** Scrieţi în spaţiul liber cuvântul din paranteză care completează corect fiecare afirmaţie.

a) Fenolii sunt acizi mai slabi decât ..... (alcoolii/acizii carboxilici).

b) Anionii alcoolat ($R—O^-$) sunt baze mai tari decât anionul ..... (hidroxid, HO^-/acetilură, $HC\equiv C^-$).

c) Acizii carboxilici scot din sărurile lui ..... (p-crezolul/acidul sulfuric).

d) Alcoolii reacţionează cu ..... (sodiul/hidroxidul de sodiu).

e) Fenolul este scos din fenolatul de sodiu de către ..... (alcoolul etilic/acidul carbonic).

***2.** Se consideră următoarele reacţii de hidroliză în mediu acid:

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COO—CH_3 + H_2O \rightleftharpoons a + b$$

$$H—COO—C_6H_5 + H_2O \rightleftharpoons c + d$$

Aşezaţi compuşii organici rezultaţi din reacţii în ordinea crescătoare a caracterului acid. Argumentaţi.

***3.** Se consideră compuşii organici cu caracter acid: $HC\equiv CH$ ($k_a = 10^{-25}$ mol/L); $CH_3—CH_2—OH$ ($k_a = 10^{-17}$ mol/L); $C_6H_5—OH$ ($k_a = 1{,}3\cdot10^{-10}$ mol/L), $CH_3—COOH$ ($k_a = 1{,}8\cdot10^{-5}$ mol/L); HCl ($k_a = 10^{7}$ mol/L).

Indicaţi care dintre reacţiile de mai jos sunt teoretic posibile. Completaţi ecuaţiile reacţiilor posibile şi tăiaţi variantele incorecte.

a) $HC\equiv CNa + CH_3—CH_2—OH \rightarrow$

b) $C_6H_5—OK + CH_3—CH_2—OH \rightarrow$

c) $CH_3—COONa + HCl \rightarrow$

d) $HC\equiv CNa + HCl \rightarrow$

e) $CH_3—COOK + CH_3—CH_2—OH \rightarrow$

f) $CH_3—CH_2—ONa + CH_3—COOH \rightarrow$

g) $NaCl + CH_3—COOH \rightarrow$

h) $C_6H_5—ONa + CH_3—COOH \rightarrow$

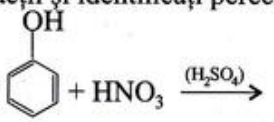
***4.** Despre un compus organic X se cunosc următoarele informaţii:

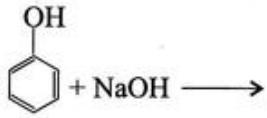
- are compoziţia procentuală de masă: 77,77% C, 7,4% H şi 14,81% O;
- numărul atomilor de hidrogen din moleculă este cu o unitate mai mare decât numărul atomilor de carbon;
- este un compus aromatic mononuclear.

Marcaţi cu A (adevărat) afirmaţiile corecte referitoare la izomerii cu caracter acid care au formula moleculară a compusului X.

a) Au formula moleculară C_7H_8O.
b) Sunt patru izomeri cu caracter acid, un alcool şi trei fenoli.
c) Trei izomeri reacţionează cu NaOH.
d) Toţi izomerii cu această formulă moleculară au caracter acid.
e) Fenolii sunt acizi mai tari decât izomerul alcool.
f) Constantele de aciditate ale tuturor izomerilor cu caracter acid au valori foarte apropiate.

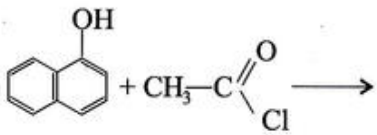
*5. Dintre reacţiile de mai jos, alegeţi pe acelea care au loc cu schimb de protoni. Completaţi ecuaţiile acestor reacţii şi identificaţi perechile de acid şi bază conjugată.

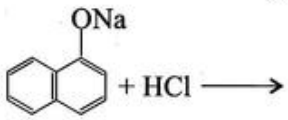
a)  $+ HNO_3 \xrightarrow{(H_2SO_4)}$

b)  $+ NaOH \longrightarrow$

c) $CH_3-CH_2-ONa + H_2O \longrightarrow$

d) $CH_3-CH_2-OH + C_6H_5-COOH \xrightarrow{(H^+)}$

e) 

f) 

g) $H-COOH + NaHCO_3 \longrightarrow$

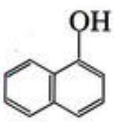
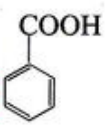
h) $H-COOH + NH_3 \longrightarrow$

*6. Două probe cu mase egale de soluţie de NaOH, de concentraţie 20%, reacţionează cantitativ una cu fenolul, iar cealaltă cu 3g de acid acetic pur. Calculaţi:
a) masa unei probe de soluţie de NaOH;
b) masa de fenol consumat.

*7. Aşezaţi compuşii organici din fiecare serie în ordinea creşterii caracterului acid. Argumentaţi.

a) (A) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$ (B) $CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-COOH$ (C) $CH_3-C_6H_4-OH$ (D) $Cl-C_6H_4-OH$

b) (A) $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ (B) $CH_3-C\equiv CH$ (C) CH_3-CH_2-COOH (D) $CH_3-C_6H_4-OH$

c) (A)  (B) H_2CO_3 (C)  (D) H_2SO_4

*8. Se consideră următoarele reacţii de substituţie:

$$A(C_6H_5-OH) + CH_3-Cl \xrightarrow[-HCl]{(AlCl_3)} \begin{cases} \rightarrow B \\ \rightarrow C \text{ (compus p-disubstituit)} \end{cases}$$

$$A + HNO_3 \xrightarrow{-H_2O} \begin{cases} \rightarrow D \\ \rightarrow E \text{ (compus p-disubstituit)} \end{cases}$$

$$A + 3HNO_3 \xrightarrow[-3H_2O]{} F$$

a) Identificaţi compuşii organici şi scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice indicate.
b) Aşezaţi compuşii organici: A, C, E, F în ordinea descrescătoare a caracterului acid.

Fişa de laborator 3.2.1.
Citiţi cu atenţie modul de lucru. Efectuaţi experimentele. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice. Completaţi spaţiile libere din rubrica 5. Notaţi şi alte aspecte observate.

Citiţi cu atenţie modul de lucru. Efectuaţi experimentele. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice. Completaţi spaţiile libere din rubrica 5. Notaţi şi alte aspecte observate.

Experimentul	Reactivi şi ustensile	Modul de lucru	Ecuaţia reacţiei chimice	Observaţii şi concluzii
1	2	3	4	5
A. Caracterul acid al etanolului	- etanol anhidru - sodiu - fenolftaleină - hârtie de pH - eprubetă	a) Cu ajutorul unei baghete, umectaţi o hârtie indicatoare de pH cu o soluţie apoasă de etanol. b) Introduceţi într-o eprubetă uscată 2-3 mL de etanol anhidru, lăsaţi eprubeta în stativ şi priviţi de la distanţă. Introduceţi în eprubetă o bucată mică de sodiu proaspăt tăiată şi ştearsă de petrol. La sfârşitul reacţiei adăugaţi 2-3 mL de apă şi câteva picături de fenolftaleină.		a) pH-ul soluţiei de etanol este b) Din reacţie se degajă ..... Din hidroliză etoxidului de sodiu rezultă ..... Mediul ..... este pus în evidenţă cu fenolftaleină care se ....
B. Caracterul acid al fenolului	- fenol - acid acetic soluţie - Na_2CO_3 - HCl soluţie - NaOH - toluen - sodiu - hârtie de pH - eprubete - instalaţie pentru obţinerea gazelor	a) Introduceţi într-o eprubetă câteva cristale de fenol şi 3 mL de apă. Agitaţi şi determinaţi pH-ul soluţiei cu hârtie de pH. b) Introduceţi într-o eprubetă câteva cristale de fenol şi 1-2mL de toluen. După dizolvare, adăugaţi o bucată mică de sodiu ştearsă de petrol. c) Într-o eprubetă, introduceţi câteva cristale de fenol şi 2-3 mL de apă. Agitaţi şi observaţi dacă toată cantitatea de fenol s-a dizolvat. Adăugaţi apoi o granulă de NaOH şi agitaţi. d) Împărţiţi soluţia de fenoxid de sodiu obţinută anterior în trei eprubete. În prima eprubetă barbotaţi CO_2 obţinut din Na_2CO_3 şi HCl, în a doua adăugaţi 2 mL de soluţie de acid acetic şi în a treia 2 mL de etanol.		a) pH-ul soluţiei apoase de fenol este ..... b) Fenoxidul de sodiu este ..... în apă. c) Fenolul este scos din fenoxidul de sodiu de ..... şi de ..... şi nu este scos de ....
C. Caracterul acid al acidului acetic	- acid acetic - Na_2CO_3 sau $CaCO_3$ - HCl soluţie - acetat de sodiu - eprubete	a) Într-o eprubetă introduceţi 1 mL de acid acetic şi 3 mL de apă. Agitaţi şi determinaţi pH-ul soluţiei cu hârtie de pH. b) Introduceţi într-o eprubetă o spatulă de Na_2CO_3 sau $CaCO_3$ şi apoi 2-3 mL de soluţie de acid acetic. Identificaţi gazul degajat introducând în eprubetă un băţ de chibrit aprins. c) Introduceţi într-o eprubetă o cantitate mică de acetat de sodiu şi adăugaţi 2-3 mL de soluţie de HCl. Mirosiţi.		a) pH-ul soluţiei de acid acetic este..... b) Din reacţia se degajă ..... Acidul acetic ..... acidul carbonic din carbonaţi. c) Acidul acetic este ..... din sărurile sale de HCl.

3.3. Compuşi organici cu caracter bazic

Cei mai importanţi compuşi organici cu caracter bazic sunt aminele. Atomul de azot din grupa amino (—NH_2) posedă un orbital hibrid dielectronic. Caracterul bazic al aminelor este determinat de disponibilitatea acestei perechi de electroni neparticipanţi la legătură de a lega covalent coordinativ un proton. De aceea, ca şi amoniacul, aminele pot reacţiona cu substanţele donoare de protoni, de exemplu cu apa şi acizii.

Soluţia de metilamină are caracter bazic

❍ La dizolvarea în apă, aminele solubile ionizează, într-o reacţie de echilibru, formând hidroxizi complet ionizaţi.

Exemple:

$CH_3—NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3—\overset{+}{N}H_3 + HO^-$

metilamină — *metilamoniu*

$(CH_3)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2\overset{+}{N}H_2 + HO^-$

dimetilamină — *dimetilamoniu*

❍ Aminele reacţionează cu acizii minerali (HCl, H_2SO_4), acceptând protonii cedaţi de acizi şi formând săruri de amoniu, solubile în apă.

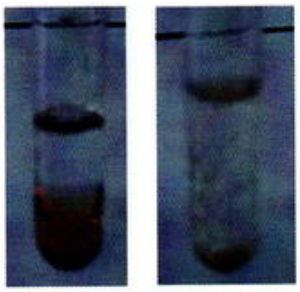
Exemple:

$CH_3—NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3—\overset{+}{N}H_3\,Cl^-$

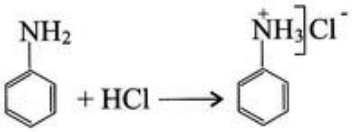
metilamină — *clorură de metilamoniu*

$CH_3—NH—CH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3—\overset{+}{N}H_2(CH_3)\,HSO_4^-$

dimetilamină — *sulfat acid de dimetilamoniu*



Dizolvarea anilinei în soluţie de acid clorhidric



fenilamină (anilină) — *clorură de fenilamoniu*

Această reacţie serveşte la solubilizarea aminelor insolubile în apă.

Aminele pot fi deplasate din sărurile lor de amoniu de bazele tari, de exemplu, de hidroxizii alcalini.

Exemplu:

$CH_3—\overset{+}{N}H_3\,Cl^- + NaOH \longrightarrow CH_3—NH_2 + NaCl + H_2O$

clorură de metilamoniu — *metilamină*

Se consideră schema de reacţii:

$a + H_2O \rightleftharpoons CH_3—CH_2—\overset{+}{N}H_3 + HO^-$

$a + CH_3—Cl \xrightarrow[-HCl]{} b$

$b + HCl \longrightarrow c$

$c + NaOH \longrightarrow b + NaCl + H_2O$

Identificaţi compuşii organici din schemă şi scrieţi ecuaţiile chimice.

❍ Aminele sunt baze slabe, iar bazicitatea lor variază în funcţie de numărul şi natura radicalilor legaţi de atomul de azot.

Analizaţi datele din tabelul 3.3.1. şi rezolvaţi itemii indicaţi mai jos.

Tabelul 3.3.1.

Amina	k_b (mol/L)	Amina	k_b (mol/L)
$CH_3—NH_2$ (metilamină)	$4,4•10^{-4}$	$C_6H_5—NH_2$ (anilină)	$3,8•10^{-10}$
$(CH_3)_2NH$ (dimetilamină)	$5,2•10^{-4}$	CH_3-C_6H_4-NH_2 (p-toluidină)	$11,8•10^{-10}$
$(CH_3)_3N$ (trimetilamină)	$5,5•10^{-5}$	O_2N-C_6H_4-NH_2 (p-nitro-anilină)	$1,3•10^{-13}$
$CH_3—CH_2—NH_2$ (etilamină)	$3,4•10^{-4}$	$C_6H_5—N(CH_3)_2$ (N,N-dimetil-fenilamină)	$11,5•10^{-10}$
$(C_2H_5)_2NH$ (dietilamină)	$9,6•10^{-4}$	$(C_6H_5)_2NH$ (difenilamină)	$7,6•10^{-14}$
$(C_2H_5)_3N$ (trietilamină)	$5,6•10^{-4}$	NH_3	$1,76•10^{-5}$

a) Alegeţi varianta care arată corect creşterea bazicităţii aminelor.

A) $CH_3—NH_2 < NH_3 <$ CH_3-C_6H_4-$NH_2 < (CH_3—CH_2)_2NH$;

B) $C_6H_5—NH_2 < NH_3 < CH_3—NH_2 < CH_3—NH—CH_3$;

C) $NH_3 <$ O_2N-C_6H_4-$NH_2 < CH_3—NH—CH_3 < CH_3—CH_2—NH_2$;

D) $(CH_3—CH_2)_2NH < CH_3—CH_2—NH_2 < NH_3 < C_6H_5—NH_2$.

b) Alegeţi varianta care arată corect descreşterea bazicităţii aminelor.

A) $Ar—NH_2 > NH_3 > R—NH_2 > R_2NH$;

B) $NH_3 < Ar—NH_2 < R_2NH < R—NH_2$;

C) $R_2NH > R—NH_2 > NH_3 > Ar—NH_2$;

D) $R—NH_2 > NH_3 > R_2NH > Ar—NH_2$.

c) În fiecare secvenţă, alegeţi semnul (mai mic sau mai mare) care arată corect variaţia bazicităţii aminelor considerate. Tăiaţi semnul incorect.

A) $C_6H_5—NH_2 <, > C_6H_5—N(CH_3)_2$;

B) $C_6H_5—NH_2 <, > C_6H_5—NH—C_6H_5$;

C) $C_6H_5—NH_2 <, >$ CH_3-C_6H_4-NH_2;

D) $C_6H_5—NH_2 <, >$ O_2N-C_6H_4-NH_2.

Aminele alifatice ($k_b = 10^{-3} - 10^{-5}$) sunt baze mai tari decât amoniacul ($k_b = 1,8•10^{-5}$), iar aminele aromatice ($k_b = 10^{-10}$) sunt baze mai slabe decât amoniacul. Bazicitatea aminelor creşte în ordinea:

$Ar—NH_2$ < NH_3 < $R—NH_2$ < $R—NH—R$

amine aromatice — *amoniac* — *amine primare alifatice* — *amine secundare alifatice*

R_3N — *amine terţiare alifatice*

Ştiaţi că...

- Metilamina se găseşte în cantităţi mici în multe plante.
- Trimetilamina se găseşte în deşeuri de peşte şi determină mirosul respingător al acestora.

Analizaţi datele din tabelul 3.3.1. şi rezolvaţi itemii indicaţi mai jos.

Tabelul 3.3.1.

Amina	k_b (mol/L)	Amina	k_b (mol/L)
$CH_3—NH_2$ (metilamină)	$4,4•10^{-4}$	$C_6H_5—NH_2$ (anilină)	$3,8•10^{-10}$
$(CH_3)_2NH$ (dimetilamină)	$5,2•10^{-4}$	CH_3-C_6H_4-NH_2 (p-toluidină)	$11,8•10^{-10}$
$(CH_3)_3N$ (trimetilamină)	$5,5•10^{-5}$	O_2N-C_6H_4-NH_2 (p-nitro-anilină)	$1,3•10^{-13}$
$CH_3—CH_2—NH_2$ (etilamină)	$3,4•10^{-4}$	$C_6H_5—N(CH_3)_2$ (N,N-dimetil-fenilamină)	$11,5•10^{-10}$
$(C_2H_5)_2NH$ (dietilamină)	$9,6•10^{-4}$	$(C_6H_5)_2NH$ (difenilamină)	$7,6•10^{-14}$
$(C_2H_5)_3N$ (trietilamină)	$5,6•10^{-4}$	NH_3	$1,76•10^{-5}$

a) Alegeţi varianta care arată corect creşterea bazicităţii aminelor.

A) $CH_3—NH_2 < NH_3 <$ CH_3-C_6H_4-$NH_2 < (CH_3—CH_2)_2NH$;

B) $C_6H_5—NH_2 < NH_3 < CH_3—NH_2 < CH_3—NH—CH_3$;

C) $NH_3 <$ O_2N-C_6H_4-$NH_2 < CH_3—NH—CH_3 < CH_3—CH_2—NH_2$;

D) $(CH_3—CH_2)_2NH < CH_3—CH_2—NH_2 < NH_3 < C_6H_5—NH_2$.

b) Alegeţi varianta care arată corect descreşterea bazicităţii aminelor.

A) $Ar—NH_2 > NH_3 > R—NH_2 > R_2NH$;

B) $NH_3 < Ar—NH_2 < R_2NH < R—NH_2$;

C) $R_2NH > R—NH_2 > NH_3 > Ar—NH_2$;

D) $R—NH_2 > NH_3 > R_2NH > Ar—NH_2$.

c) În fiecare secvenţă, alegeţi semnul (mai mic sau mai mare) care arată corect variaţia bazicităţii aminelor considerate. Tăiaţi semnul incorect.

A) $C_6H_5—NH_2 <, > C_6H_5—N(CH_3)_2$;

B) $C_6H_5—NH_2 <, > C_6H_5—NH—C_6H_5$;

C) $C_6H_5—NH_2 <, >$ CH_3-C_6H_4-NH_2;

D) $C_6H_5—NH_2 <, >$ O_2N-C_6H_4-NH_2.

Aminele alifatice ($k_b = 10^{-3} - 10^{-5}$) sunt baze mai tari decât amoniacul ($k_b = 1,8•10^{-5}$), iar aminele aromatice ($k_b = 10^{-10}$) sunt baze mai slabe decât amoniacul. Bazicitatea aminelor creşte în ordinea:

$Ar—NH_2$ < NH_3 < $R—NH_2$ < $R—NH—R$

amine aromatice — *amoniac* — *amine primare alifatice* — *amine secundare alifatice*

R_3N — *amine terţiare alifatice*

Ştiaţi că...

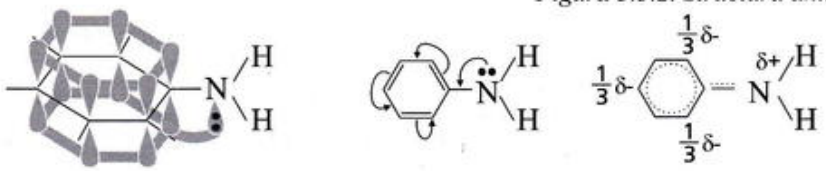
- Metilamina se găseşte în cantităţi mici în multe plante.
- Trimetilamina se găseşte în deşeuri de peşte şi determină mirosul respingător al acestora.

Radicalii alchil care conțin atomi de carbon saturați au un caracter respingător de electroni și măresc densitatea de electroni la atomul de azot și capacitatea aminei de a fixa protonul. De aceea, în seria alifatică, aminele primare ($R—NH_2$) sunt baze mai tari decât amoniacul (NH_3), iar aminele secundare (R—NH—R), care conțin doi radicali cu caracter respingător de electroni, sunt baze mai tari decât aminele primare.

Aminele alifatice terțiare (R_3N) sunt baze mai slabe decât aminele secundare. Repulsiile dintre cele trei grupe alchil dintr-o amină terțiară cresc la formarea ionului de trialchilamoniu (R_3N^+H) cu structură tetraedrică, când distanțele dintre grupele alchil se micșorează. Din această cauză, tendințele aminelor terțiare de a fixa protonul și de a-și schimba structura scade și scade bazicitatea lor.

Ca și în cazul fenolilor, în moleculele aminelor aromatice, orbitalul π extins din nucleul aromatic se prelungește spre atomul de azot în urma întrepătrunderii laterale a orbitalului hibrid dielectronic al atomului de azot cu orbitalul p al atomului de carbon vecin (figura 3.3.2).

Figura 3.3.2. Structura anilinei



Electronii neparticipanți la legătură ai atomului de azot sunt deplasați în acest orbital π extins, determinând o micșorare a densității electronice de la atomul de azot și o mărire a densității electronice din nucleul aromatic.

În consecință, aminele aromatice sunt baze mult mai slabe decât amoniacul.

Se consideră aminele: 1-naftilamină (A), izopropilamină (B), N-metil-propilamină (C), N-etil-1-naftilamină (D).

Scrieți formulele plane ale acestor amine și scrieți în spațiul liber varianta din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

a) Amina ..... (A, B) este o amină aromatică.

b) Amina ..... (A, C) este o amină alifatică secundară.

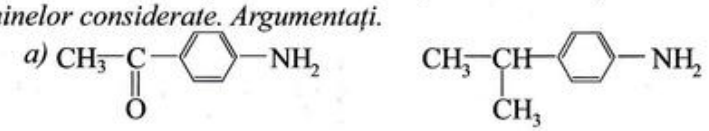
c) Amina ..... (A, C) are bazicitatea mai mică decât N-etil-1-naftilamina.

d) Amina ..... (C, A) are bazicitatea mai mare decât izopropilamina.

e) Amina ..... (C, D) are constanta de bazicitate mai mică decât izopropilamina.

Bazicitatea aminelor aromatice este influențată de natura substituenților grefați pe nucleul aromatic. Substituenții respingători de electroni măresc bazicitatea aminelor, iar cei atrăgători de electroni micșorează bazicitatea aminelor.

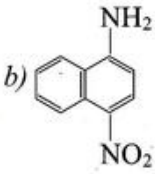
Înscrieți semnul > sau < între formulele plane ale aminelor din fiecare secvență, astfel încât să indicați corect variația bazicității aminelor considerate. Argumentați.

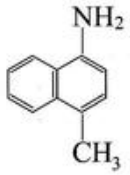
a) 

Știați că...

Denumirea de anilină vine de la "anil", denumirea indigoului în limba portugheză. Indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) este un colorant natural sau sintetic. Alături de purpura antică, este cel mai vechi colorant natural utilizat în scopuri textile. Era extras din diferite plante aparținând genului Indigofera. Din 1000 kg de plantă verde se extrag circa 2,5 kg de colorant. Este sintetizat prima dată în 1878 de A. von Baeyer.

Foi de indigo

b) 



Aplicaţii

***1.** Indicaţi care dintre afirmaţiile de mai jos sunt adevărate şi care sunt false completând cu litera A sau F spaţiul liber din faţa enunţului.

.... a) Toate aminele sunt baze la fel de tari ca şi amoniacul.

.... b) Caracterul bazic al aminelor este determinat de disponibilitatea perechii de electroni neparticipanţi la legătură de la atomul de azot de a lega covalent coordinativ un proton.

.... c) Aminele alifatice sunt baze mai slabe decât aminele aromatice.

.... d) Dintre aminele saturate cu aceeaşi formulă moleculară, aminele secundare au constanta de bazicitate cea mai mare.

.... e) Aminele aromatice sunt baze mai slabe decât amoniacul.

***2.** Despre un compus organic cu caracter bazic A se cunosc următoarele informaţii:

- are compoziţia procentuală de masă: 61,01% C; 15,25% H, 23,73% N;
- are NE = 0.

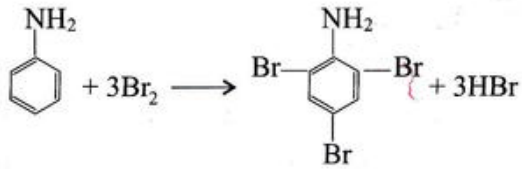
a) Determinaţi formula moleculară a compusului organic A.

b) Scrieţi formulele plane şi denumirile izomerilor cu această formulă moleculară.

c) Identificaţi izomerul cu bazicitatea cea mai mare.

d) Indicaţi o metodă de obţinere a compusului organic de la punctul c, având ca materii prime: CH_4, $CH_2{=}CH_2$, Cl_2, HCl, NH_3.

***3.** Anilina reacţionează direct cu bromul, în absenţa catalizatorului $AlBr_3$, conducând la 2,4,6-tribromoanilină, conform ecuaţiei:



Marcaţi cu A (adevărat) afirmaţiile corecte referitoare la această reacţie.

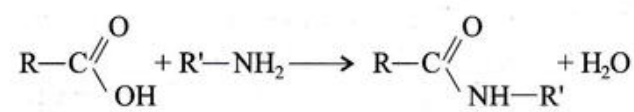
a) Prin bromurare, dispare caracterul bazic al anilinei.

b) Deoarece grupa amino ($-NH_2$) este un substituent de ordinul I, nucleul aromatic din molecula anilinei este mai reactiv în reacţiile de substituţie decât benzenul.

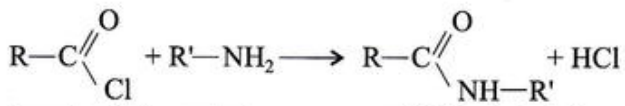
d) Reacţia nu este posibilă.

e) Ambii compuşi organici au caracterul bazic mai slab decât al amoniacului.

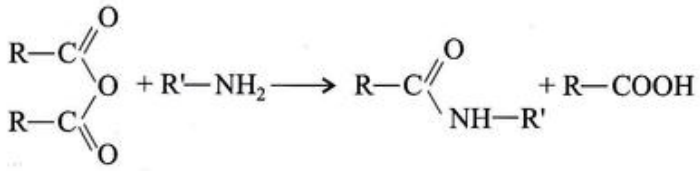
***4.** Grupa amino ($-NH_2$) este sensibilă faţă de agenţii oxidanţi. Protejarea acestei grupe faţă de reactivii care o pot modifica se realizează prin acilarea ei. Acilarea aminelor primare sau secundare constă în înlocuirea unui atom de hidrogen legat de atomul de azot cu un radical acil (R—CO—) şi se realizează prin tratarea acestor amine cu acizi carboxilici (R—COOH), cloruri acide (R—COCl) sau anhidride acide ($(RCO)_2O$), conform ecuaţiilor generale:



acid carboxilic *amină* *amidă N-substituită*

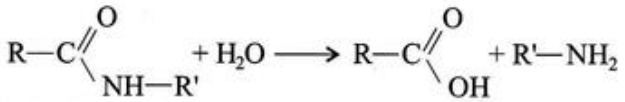


clorură acidă *amină* *amidă N-substituită*

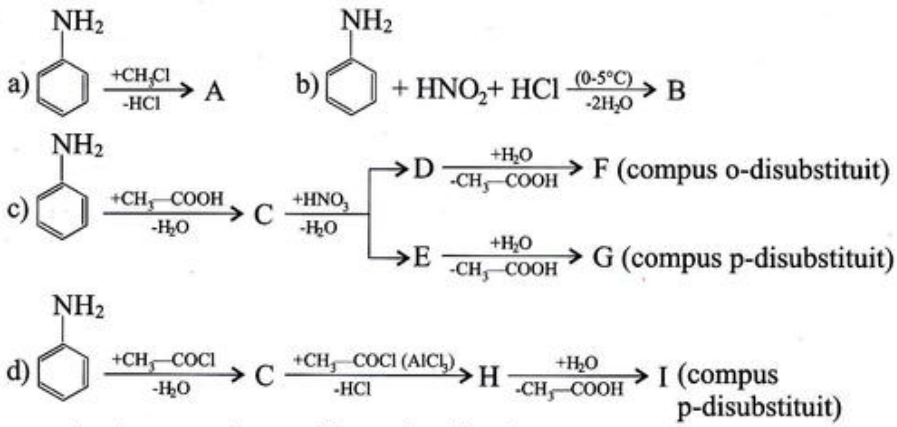


anhidridă acidă *amină* *amidă N-substituită*

Amidele sunt compuşi organici neutri din punct de vedere acido - bazic. Hidrolizează uşor conform ecuaţiei:



a) Analizaţi informaţiile de mai sus, identificaţi compuşii organici din următoarea schemă de reacţii şi scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice.



b) Au caracter bazic compuşii organici notaţi cu literele: .....

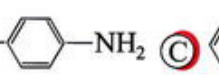
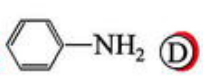
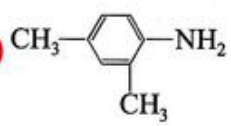
c) Are caracter bazic mai accentuat decât anilina, compusul notat cu litera: .....

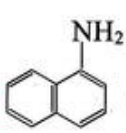
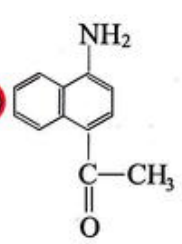
d) Au constante de bazicitate mai mici decât anilina, compuşii organici notaţi cu literele: .....

e) Compusul C are caracter: .....

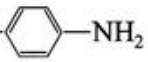
*5. Aşezaţi aminele din fiecare serie în ordinea creşterii caracterului bazic. Argumentaţi.

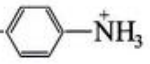
a) (A) $CH_3-CH_2-NH_2$ (B) $CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3$ (C) $C_6H_5-NH_2$ (D) $C_6H_5-NH-CH_2-CH_3$

b) (A) CH_3-NH_2 (B)  (C)  (D) 

c) (A) (B) $CH_3-CH_2-CH_2-NH-CH_3$ (C)  (D) 

***6.** Asociaţi prin săgeţi fiecare bază din şirul A cu acidul ei conjugat din şirul B.

Ⓐ • $CH_3—NH_2$ •  • NH_3 • $CH_3—NH—CH_3$

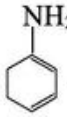
Ⓑ • NH_4^+ • $CH_3—\overset{+}{N}H_2—CH_3$ • $CH_3—\overset{+}{N}H_3$ • 

***7.** Completaţi ecuaţiile:

a) ..... + $H_2O \rightleftharpoons CH_3—\overset{+}{N}H_2—CH_3 + HO^-$

b) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—NH—CH_3 + HCl \longrightarrow$ .....

c) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}—CH_3 + HCl \longrightarrow$ .....

d)  + $H_2SO_4 \longrightarrow$ ..... $\xrightarrow[-H_2O]{(180°C)}$ .....

***8.** Se consideră speciile chimice cu caracter bazic:

Ⓐ $C_6H_5—O^-$ Ⓑ $CH_3—CH_2—O^-$ Ⓒ $CH_3—COO^-$ Ⓓ HCO_3^- Ⓔ HO^-

a) Completaţi spaţiile libere de mai jos cu formulele plane ale acizilor conjugaţi.

Ⓐ' ..... Ⓑ' ..... Ⓒ' ..... Ⓓ' ..... Ⓔ' .....

b) Aşezaţi acizii A', B', C', D', E' în ordinea descreşterii caracterului acid.

c) Aşezaţi bazele A, B, C, D, E în ordinea creşterii caracterului bazic.

***9.** Se consideră speciile chimice cu caracter acid:

Ⓐ $CH_3—CH_2—\overset{+}{N}H_3$ Ⓑ $CH_3—CH_2—\overset{+}{N}H_2—CH_3$ Ⓒ $C_6H_5—\overset{+}{N}H_3$ Ⓓ NH_4^+ Ⓔ $C_6H_5—\overset{+}{N}H_2—CH_3$

a) Completaţi spaţiile libere de mai jos cu formulele plane ale bazelor conjugate.

Ⓐ' ..... Ⓑ' ..... Ⓒ' ..... Ⓓ' ..... Ⓔ' .....

b) Aşezaţi bazele A', B', C', D', E' în ordinea creşterii caracterului bazic.

c) Aşezaţi acizii: A, B, C, D, E în ordinea creşterii caracterului acid.

***10.** Se consideră compuşii organici cu caracter bazic: $CH_3—NH_2$ ($k_b = 4{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol/L); $CH_3—NH—CH_3$ ($k_b = 5{,}2 \cdot 10^{-4}$ mol/L); $C_6H_5—NH_2$ ($k_b = 3{,}8 \cdot 10^{-10}$ mol/L); NH_3 ($k_b = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$ mol/L).

Indicaţi care dintre reacţiile de mai jos sunt teoretic posibile. Completaţi ecuaţiile reacţiilor posibile şi tăiaţi variantele incorecte.

a) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{+}{N}H_2}}Cl^- + NH_3 \longrightarrow$

b) $C_6H_5—\overset{+}{N}H_3Cl^- + CH_3—NH—CH_3 \longrightarrow$

c) $CH_3—\overset{+}{N}H_3Cl^- + NH_3 \longrightarrow$

d) $NH_4^+Cl^- + CH_3—NH_2 \longrightarrow$

e) $CH_3—\overset{+}{N}H_3Cl^- + C_6H_5—NH_2 \longrightarrow$

f) $C_6H_5—\overset{+}{N}H_3Cl^- + NH_3 \longrightarrow$

Test de evaluare

2p **1.*** Înscrieți în spațiul liber varianta din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

a) Fenolii sunt acizi mai tari decât ..... (alcoolii/acizii carboxilici).

b) Aminele primare saturate sunt baze mai tari decât ..... (aminele aromatice/aminele secundare saturate).

c) Ionul $C_6H_5—O^-$ este o bază mai tare decât ionul ..... ($CH_3—CH_2—O^-$)/$CH_3—COO^-$).

d) Acizii carboxilici sunt scoși din sărurile lor de ..... (fenoli/H_2SO_4).

2p **2.*** În fiecare cuplu de reacții, alegeți reacția teoretic posibilă și completați ecuația acestei reacții. Argumentați.

a) $CH_3—CH_2—OH + CH_3—COONa \rightarrow$

$CH_3—CH_2—ONa + CH_3—COOH \rightarrow$

b) $C_6H_5—ONa + HCl \rightarrow$

$C_6H_5—OH + NaCl \rightarrow$

c) $CH_3—NH_2 + C_6H_5—NH_3^+Cl^- \rightarrow$

$C_6H_5—NH_2 + CH_3—NH_3^+Cl^- \rightarrow$

d) $CH_3—OH + NaOH \rightarrow$

$C_6H_5—OH + NaOH \rightarrow$

2p **3.*** Completați ecuațiile următoarelor reacții:

a) $CH_3—COOH + H_2O \rightleftharpoons$

b) $CH_3—NH—CH_3 + H_2O \rightleftharpoons$

c) $CH_3—COOH + NaOH \rightarrow$

d) $CH_3—NH—CH_3 + HCl \rightarrow$

1p **4.*** Completați ecuațiile reacțiilor de mai jos și alegeți reacțiile în care nu dispare caracterul acido - bazic al compușilor considerați. Arătați cum variază acest caracter în urma reacției.

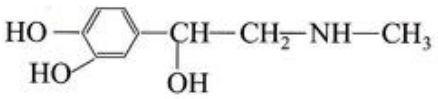
a) $CH_3—COOH + CH_3OH \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons}$

b) $CH_3—COOH + Cl_2 \xrightarrow{\text{(lumină)}}$

c) $CH_3—NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

d) $CH_3—NH_2 + CH_3Cl \rightarrow$

2p **5.*** Adrenalina este un hormon al glandei suprarenale și are formula plană:



a) Numiți grupele funcționale din molecula adrenalinei și indicați caracterul lor acido - bazic.

b) Calculați masa de soluție de NaOH, de concentrație 40% care reacționează cu 18,3 g de adrenalină.

Notă: 1 punct din oficiu

Portofoliu

• Antocianii sunt coloranți organici ce se găsesc dizolvați în lichidul celular al unor plante și sunt responsabili de culorile roșu și albastru din flori și fructe. Dau colorații diferite în funcție de caracterul acido - bazic al mediului, roșu în mediu acid și albastru în mediu bazic.

De exemplu, trandafirul roșu și albăstrița de grâu conțin același antocian. În trandafir se află în mediu acid, iar în albăstriță în mediu bazic.

• Streptococii și stafilococii nu se dezvoltă în mediu acid. De aceea, gargara cu soluții acide (oțet de mere, zeamă de lămâie) este recomandată în infecțiile ușoare cu acești microbi.

Aflați și alte informații despre importanța caracterului acid sau bazic în lumea vie. Prezentați într-un referat informațiile reținute.

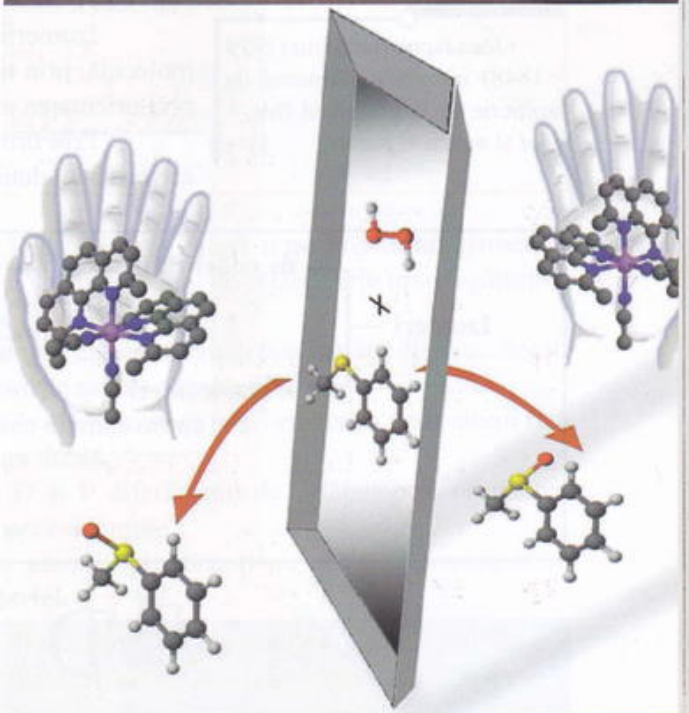
Concluzii

• Alcoolii, fenolii și acizii carboxilici sunt compuși organici cu caracter acid. Pot ceda ca proton (H^+) atomul de hidrogen legat covalent polar de atomul de oxigen.

• Aminele sunt compuși organici cu caracter bazic. Pot fixa un proton (H^+) pe dubletul de electroni neparticipanți la legătură de la atomul de azot.

4

Izomerie optică



Competențe specifice:

- să clasifici izomerii cu o anumită formulă moleculară după tipurile de izomerie studiate;
- să identifici atomii de carbon asimetrici din molecula unor compuși organici;
- să modelezi structura unor izomeri optici;
- să identifici tipul de stereoizomerie în care se află unii compuși cu aceeași formulă moleculară.

Izomerie optică

❍ Generalități

Fenomenul izomeriei este des întâlnit în chimia organică și explică marea diversitate a substanțelor organice.

Definiție

Izomerii sunt substanțe organice cu aceeași formulă moleculară care au structuri chimice diferite și care au, din această cauză, proprietăți fizico - chimice diferite.

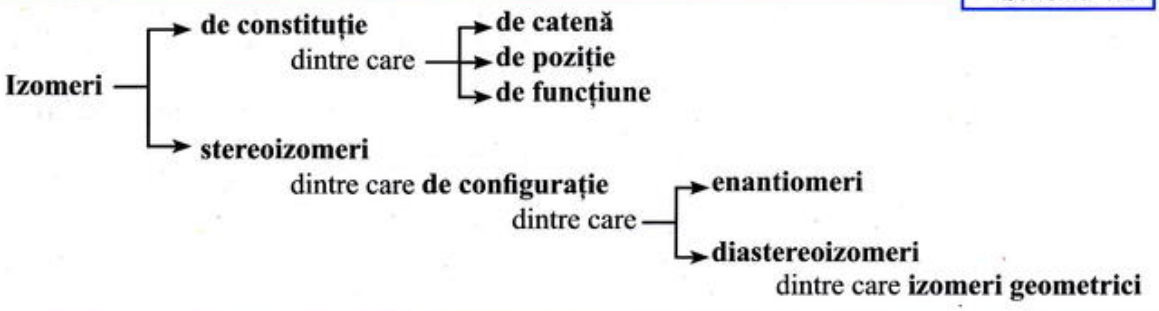
Știați că...

• Jöns Jacob Berzelius (1779 - 1848) introduce termenul de izomerie de la grecescul *isos* = *egal* și *meros* = *parter.*

Izomerii pot diferi între ei prin aranjamentul (succesiunea) atomilor în moleculă, prin tipul legăturii covalente dintre atomi (simplă, dublă, triplă) sau prin orientarea atomilor față de un plan sau față de un centru al moleculei.

Prin urmare, existența izomerilor are mai multe cauze și în funcție de acestea s-au definit mai multe tipuri de izomeri (schema 4.1.)

Schema 4.1.



Analizați structura compușilor organici din secvențele cuprinse în schema 4.2. și indicați în dreptul fiecărei perechi de izomeri litera care corespunde aspectului de structură prin care diferă cei doi izomeri. Alegeți dintre următoarele aspecte:

a) succesiunea atomilor în moleculă;
b) tipul legăturii covalente (simplă, dublă, triplă) dintre atomi,
c) orientarea atomilor față de planul legăturii π din legătura dublă;
d) orientarea atomilor față de un centru al moleculei.
În cazurile cunoscute, indicați și tipul de izomerie.

Schema 4.2.

a) Ⓐ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2Cl$ • .....

Ⓑ $CH_3-CH(CH_3)-CH_2Cl$ • izomeri de .....

b) Ⓒ $CH_3-CH(CH_3)-CH_2OH$ • .....

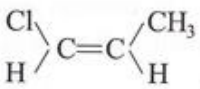
Ⓓ $CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$ • izomeri de .....

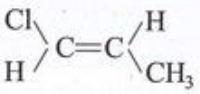
c) Ⓔ $CH_2=CH-CH_2-OH$ • .....

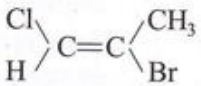
Ⓕ $CH_3-CH_2-CH=O$ • izomeri de funcțiune

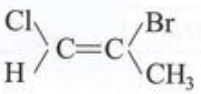
d) Ⓖ $CH_3-CH_2-CH(NH_2)$ • .....

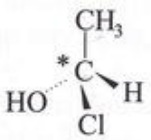
Ⓗ $CH_3-CH_2-NH-CH_3$

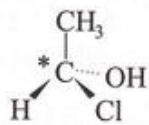
e) Ⓘ  • .....

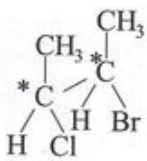
Ⓙ  • .....

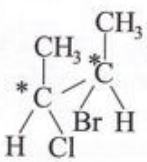
f) Ⓚ  • .....

Ⓛ 

g) Ⓜ 

Ⓝ  • .....

h) Ⓞ 

Ⓟ  • .....

Izomerii A şi B, C şi D sau G şi H diferă între ei prin aranjamentul atomilor în moleculă. Izomerii E şi F diferă unul de celălalt prin tipul legăturilor covalente carbon - carbon şi carbon - oxigen.

În toţi aceşti izomeri, atomii cu conectivităţi (vecinătăţi) diferite. Aceşti izomeri sunt **izomeri de constituţie** sau **de structură**.

Izomerii I şi J sau K şi L diferă între ei prin orientarea unor atomi faţă de planul legăturii π din legătura dublă.

Izomerii M şi N sau O şi P diferă unul de celălalt prin orientarea atomilor faţă de atomii de carbon evidenţiaţi.

În toţi aceşti izomeri, atomii componenţi au aceleaşi conectivităţi. Aceşti izomeri sunt **izomeri sterici.**

Definiţie

Izomerii care diferă prin orientarea atomilor faţă de un plan sau faţă de un centru al moleculei se numesc izomeri sterici sau stereoizomeri.

Atomii din stereoizomeri au aceleaşi conectivităţi.

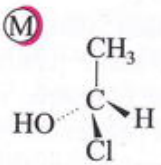
❍ Compuşi organici cu un atom de carbon asimetric.

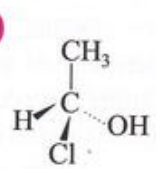
Un caz aparte în constituie izomerii M şi N

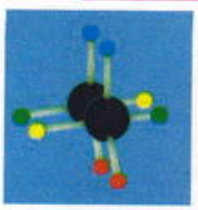
Analizaţi structurile şi modelele cu bile ale izomerilor M şi N prezentate în schema 4.3. Confecţionaţi două modele cu tije şi cu bile diferit colorate asemănătoare celor din imagine şi încercaţi să le suprapuneţi.

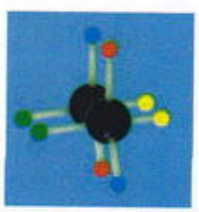
Schema 4.3.

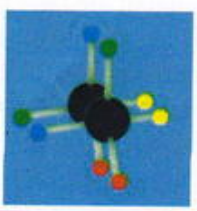
Legendă: CH_3, OH, Cl, H

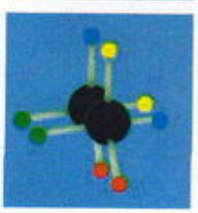
Ⓜ 

Ⓝ 







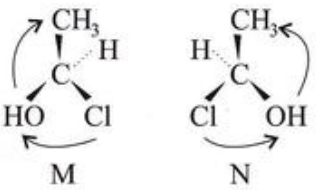


Se observă că structura izomerului M este imaginea în oglindă a izomerului N şi invers, sau că structurile acestor doi izomeri sunt simetrice faţă de un plan. Structurile M şi N nu sunt identice pentru că nu se suprapun. Astfel de stereoizomeri se numesc enantiomeri.

Definiţie

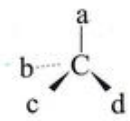
Stereoizomerii care au un atom de carbon asimetric şi care se prezintă ca obiect şi imagine în oglindă nesuperpozabile se numesc enantiomeri.

Prin urmare, enantiomerii M şi N sunt alcătuiţi din aceiaşi atomi, care au conectivităţi identice, dar sunt substanţe diferite. Pentru a afla prin ce se diferenţiază structurile acestor doi enantiomeri să privim moleculele lor din partea opusă atomilor de hidrogen.



Încercând să parcurgem ceilalţi trei substituenţi (CH_3, OH, Cl) în ordinea descrescătoare a numerelor atomice ale atomilor legaţi de atomul de carbon din mijloc (Cl, OH, CH_3, $Z_{Cl} = 17$, $Z_O = 8$, $Z_C = 6$), se găseşte sensul acelor de ceasornic pentru enantiomerul M şi sensul opus acelor de ceasornic pentru enantiomerul N.

În concluzie, enantiomerii M şi N diferă între ei prin modul cum sunt dispuşi cei patru substituenţi (Cl, OH, CH_3, H) în jurul atomului de carbon din centrul moleculei, care este un atom de carbon asimetric.



Definiţie

Un atom de carbon asimetric este un atom de carbon saturat care are toate cele patru valenţe satisfăcute cu patru substituenţi (atomi sau grupe de atomi) diferiţi.

Atomul de carbon asimetric este un centru de chiralitate, iar molecula care conţine un atom de carbon asimetric este chirală. Moleculele chirale nu admit un plan sau un centru de simetrie.

Fenomenul chiralităţii face parte din viaţa cotidiană.

Priviţi-vă mâinile şi stabiliţi dacă mâna dreaptă şi mâna stângă sunt identice. Încercaţi să le suprapuneţi prin mişcări de rotaţie în acelaşi plan. Verificaţi dacă una este imaginea în oglindă a celeilalte. Încercaţi să stabiliţi prin ce se diferenţiază.

Mâna dreaptă este imaginea în oglindă a mâinii stângi şi invers.

Mâna stângă şi mâna dreaptă nu sunt superpozabile.

Sensul de dispunere al degetelor în jurul palmei stângi.

Sensul de dispunere al degetelor în jurul palmei drepte.

Obiecte asimetrice

Mâna dreaptă şi mâna stângă sunt sisteme asimetrice. Nu sunt superpozabile şi se află între ele în relaţia obiect - imagine în oglindă. Sunt alcătuite din aceleaşi elemente (degetele: mare, arătător, mijlociu, inelar, mic) dispuse în mod diferit în jurul palmei care este centrul chiral.

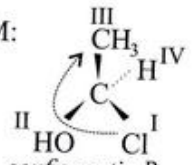
Multe alte obiecte sunt asimetrice: o pereche de pantofi, cele două jumătăţi ale unei foarfece etc.

Cei doi atomi de carbon asimetrici din enantiomerii M şi N au configuraţii diferite pentru că substituenţii sunt dispuşi în jurul lor în sensuri diferite. Configuraţia unui atom de carbon asimetric se stabileşte după regula indicată în continuare.

• Se stabilesc priorităţile substituenţilor în ordinea descrescătoare a numerelor atomice ale atomilor legaţi de atomul de carbon asimetric.

În exemplul alăturat: Cl (prioritate I, Z = 17), OH (prioritate II, Z = 8), CH_3 (prioritate III, Z = 6), H (prioritate IV, Z = 1).

M:

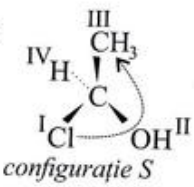


configurație R

• Se privește modelul structural din poziție opusă substituentului cu prioritatea cea mai mică și se parcurg ceilalți subsituenți în ordinea descrescătoare a priorității lor.

• Dacă sensul de dispunere a substituenților este sensul acelor de ceasornic, atomul de carbon asimetric are configurație R (rectus = dreapta, în limba latină).

N:



configurație S

• Dacă sensul de dispunere a substituenților este sensul opus acelor de ceasornic, atomul de carbon asimetric are configurație S (sinister = stânga).

În concluzie, cei doi enantiomeri M și N au atomii de carbon asimetrici cu configurații diferite și se denumesc:

M: (R)-1-cloroetanol și N: (S)-1-cloroetanol

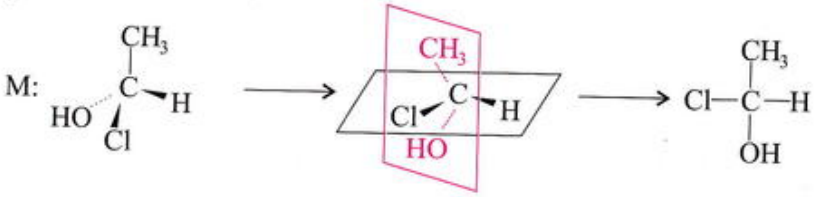
Pentru că formulele de perspectivă sunt mai greu de reprezentant, s-au introdus formulele de proiecție (fomule Fischer). Pentru reprezentarea acestor fomule se recomandă să se procedeze așa cum este descris în continuare.

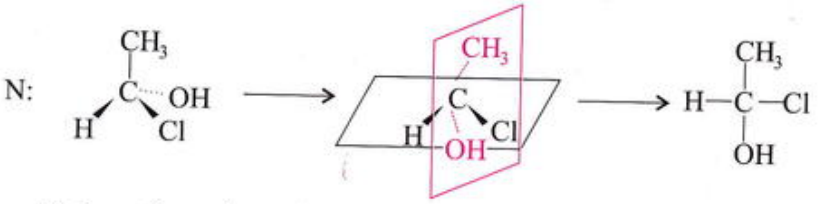
• Se orientează modelul structural cu doi substituenți în planul orizontal, îndreptați spre privitor. Ceilalți doi substituenți se vor afla în planul vertical și vor fi orientați în spatele hârtiei.

• Se recomandă să se privească molecula din partea substituentului cu prioritatea cea mai mică.

• Toate legăturile sunt rabatate în planul hârtiei. Astfel, legăturile îndreptate spre privitor se vor trasa lateral, iar legăturile îndreptate în planul opus privitorului se vor trasa vertical.

Exemplu:

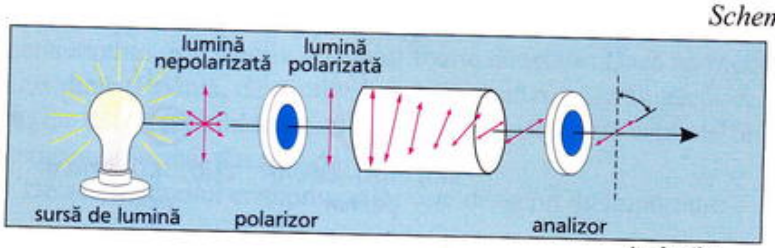




Doi enantiomeri pereche nu sunt structuri chimice identice și de aceea ei se diferențiază prin unele proprietăți. Au proprietăți fizice și chimice identice, dar rotesc planul luminii polarizate în sensuri diferite cu același unghi și au activități biologice diferite.

Proprietatea unor substanțe de a roti planul luminii polarizate atunci când sunt străbătute de aceasta se numește **activitate optică**. Enantiomerii sunt deci **substanțe optic active**. Se mai numesc și **izomeri optici** sau **antipozi optici**. Experimental, activitatea optică se pune în evidență cu ajutorul unui instrument numit polarimetru, al cărui principiu de funcționare este prezentat în schema 4.4.

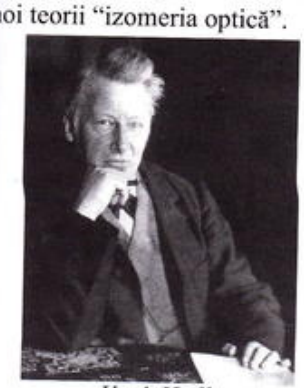
Schema 4.4.



Știați că...

• Izomeria optică a fost descoperită de J.B. Biot în 1815 și a fost explicată abia în 1874 de baza concepției despre structura tetraedrică a atomului de carbon.

• În 1874, olandezul Van't Hoff și francezul Le Bel, în același timp și fără să știe unul de celălalt, au pus bazele unei noi teorii "izomeria optică".



Van't Hoff

Definiție

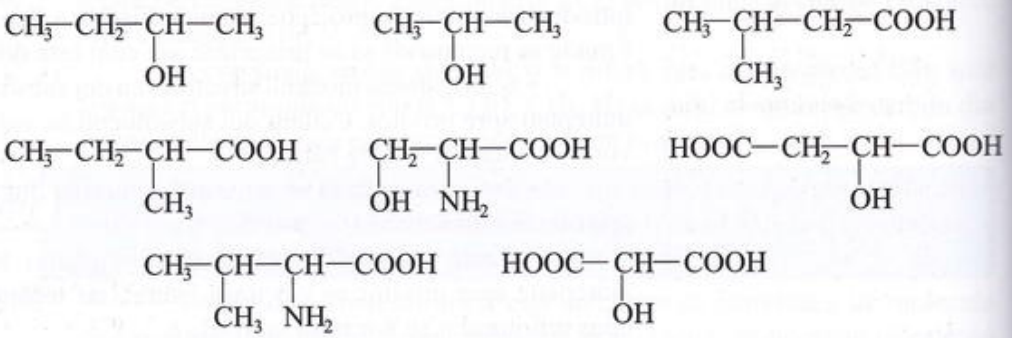
Enantiomerul care rotește planul luminii polarizate spre dreapta este denumit dextrogir și este notat cu semnul (+).

Enantiomerul care rotește planul luminii polarizate spre stânga este denumit levogir și este notat cu semnul (-).

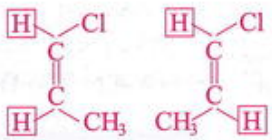
Amestecul echimolecular al unei perechi de enantiomeri este lipsit de activitate optică din cauza compensării intermoleculare. Se numește amestec racemic și se notează cu semnul (±).

Nu se poate stabili o relație între configurația atomului de carbon asimetric al unei substanțe optic active și sensul în care aceasta rotește planul luminii polarizate.

Analizați structura compușilor organici de mai jos și indicați care dintre ei prezintă atomi de carbon asimetrici. Indicați formulele de proiecție ale enantiomerilor.



Compuși organici cu doi atomi de carbon asimetrici



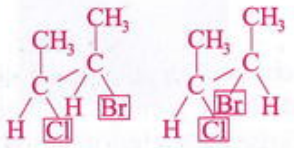
I J

Analizând structurile stereoizomerilor I și J sau O și P din schema 4.2., se observă ușor că distanțele dintre atomii nelegați direct între ei diferă de la un izomer la altul. Acești izomeri nu se găsesc unul față de celălalt în relația obiect - imagine în oglindă.

Astfel de izomeri se numesc diastereoizomeri.

Definiție

Stereoizomerii care nu se prezintă ca obiect și imagine în oglindă se numesc diastereoizomeri.



O P

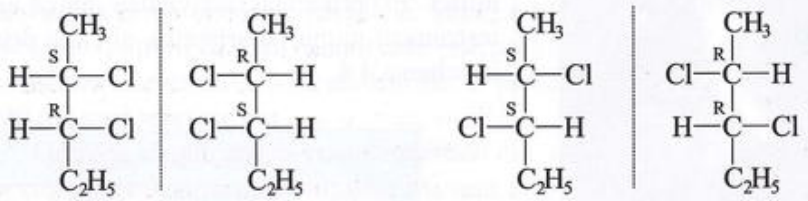
Izomerii geometrici I și J sunt diastereoizomeri. Izomeria geometrică este o componentă a diastereoizomeriei.

Diastereoizomerii O și P au în molecula lor doi atomi de carbon asimetrici și sunt compuși optic activi.

În general, pentru un compus cu n atomi de carbon asimetrici există 2^n enantiomeri sau $2^n/2$ perechi de enantiomeri.

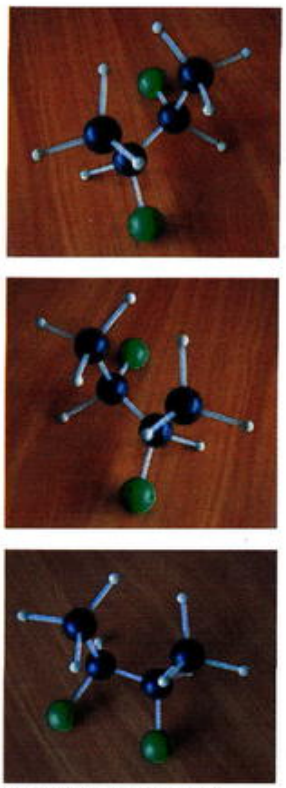
Un compus cu 2 atomi de carbon asimetrici va exista sub forma a patru stereoizomeri, adică a două perechi de enantiomeri.

De exemplu, 2,3-dicloropentanul prezintă două perechi de enantiomeri reprezentați prin următoarele formule de proiecție:



A B C D

2(S), 3(R)-dicloro-pentan | *2(R), 3(S)-dicloro-pentan* | *2(S), 3(S)-dicloro-pentan* | *2(R), 3(R)-dicloro-pentan*



Modelele moleculelor stereoizomerilor A, B, C

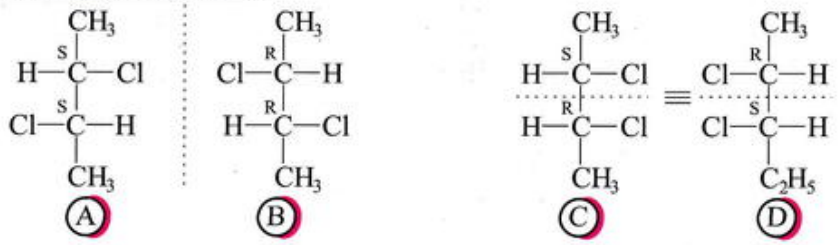
Stereoizomerii A şi B sau C şi D se află unul faţă de celălalt în relaţia obiect - imagine în oglindă şi sunt enantiomeri.

Stereoizomerii A şi C sau A şi D sau B şi C sau B şi D nu se află în relaţia obiect - imagine în oglindă şi sunt diastereoizomeri.

Compuşii cu doi atomi de carbon asimetrici prezintă patru stereoizomeri pentru că fiecare din atomii asimetrici poate avea atât configuraţie R cât şi configuraţie S. În felul acesta rezultă cei patru stereoizomeri cu configuraţiile: SR, RS, SS şi RR.

Un caz aparte îl constituie compuşii în care atomii de carbon asimetrici au sbstituenţi identici. În acest caz numărul enantiomerilor se reduce.

De exemplu, cei doi atomi de carbon asimetrici din molecula 2,3-diclorobutanului au substituenţi identici (CH_3, H, Cl, $CH(Cl)CH_3$). Se pot scrie următoarele structuri:

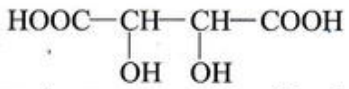


2(S), 3(S)-dicloro-butan *2(R), 3(R)-dicloro-butan* *2(S), 3(R)-diclorobutan*

Structurile A şi B nu sunt superpozabile şi alcătuiesc o pereche de enantiomeri. Structurile C şi D sunt superpozabile şi reprezintă aceeaşi substanţă. Acest stereoizomer este lipsit de activitate optică şi se numeşte **mezoformă**. Având aceiaşi substituenţi, dar configuraţii opuse, cei doi atomi de carbon asimetrici vor determina o rotire a planului luminii polarizate în sensuri opuse cu acelaşi unghi. Rotaţiile se compensează intramolecular şi mezoforma este optic inactivă.

De altfel, mezoforma admite un plan de simetrie şi este o specie achirală şi prin urmare şi optic inactivă.

Indicaţi formulele de proiecţie ale enantiomerilor şi mezoformei acidului tartric, cu formula plană:



Enantiomerii şi diastereoizomerii sunt consideraţi stereoizomeri de configuraţie. Transformarea unui conformer în altul prespune desfacerea unor legături şi refacerea altora.

Importanţă

În lumea vie, existenţa enantiomeriei este deosebit de importantă pentru că, în general, proprietăţile biologice ale enantiomerilor sunt mult diferite.

În compuşii naturali, apare numai unul dintre enantiomeri şi numai acesta poate îndeplini funcţiile biologice normale. Celălalt enantiomer nu are această proprietate. De exemplu, o cultură de microbi se dezvoltă pe un substrat format din aminoacizi naturali şi moare pe un substrat format din enantiomerii opuşi ai aminoacizilor naturali.

Important este cazul medicamentelor cu structură chirală. Numai unul dintre enantiomeri are acţiunea benefică, dorită asupra organismului, în timp ce celălalt enantiomer este inactiv sau chiar foarte dăunător. Dacă un medicament este extras dintr-o plantă, de exemplu, conţine numai enantiomerul cu acţiune benefică, iar dacă este sintetizat în industria farmaceutică este, de obicei, un amestec racemic format din acei doi enantiomeri.

De aceea, studiul enantiomerilor este deosebit de important.

Aplicații

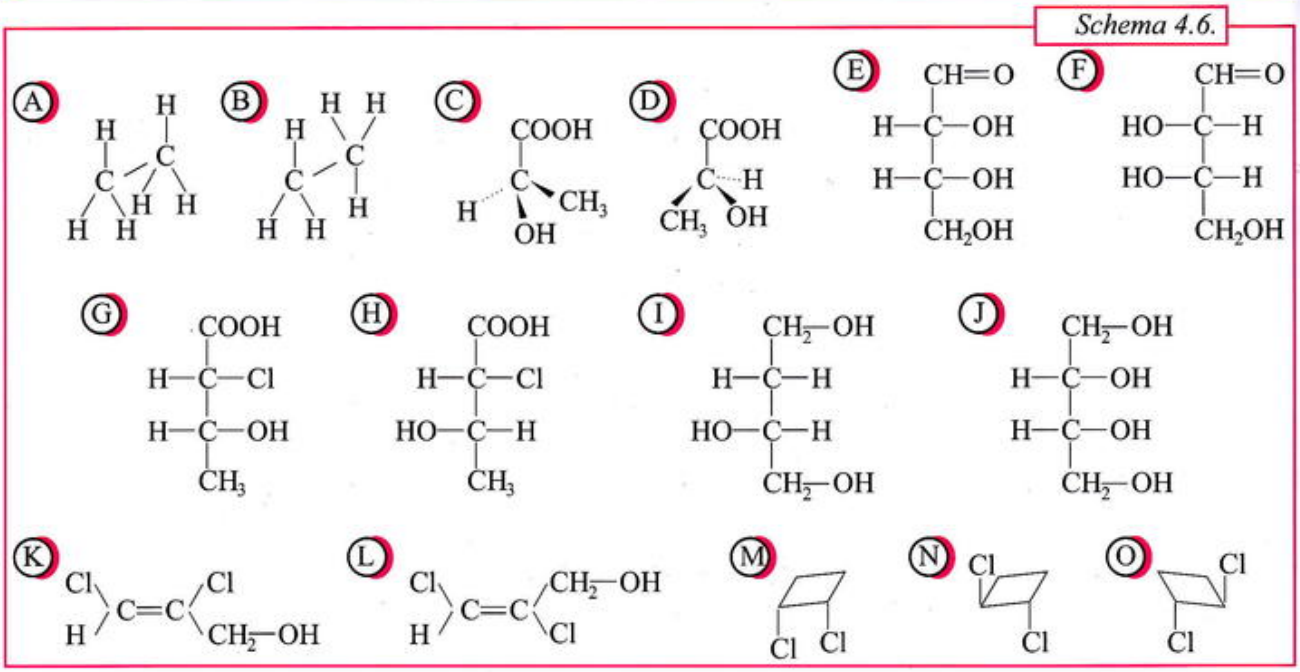
1. Analizați clasificarea stereoizomeriei din schema 4.5. și identificați în schema 4.6. diferitele tipuri de stereoizomeri.

Schema 4.5.

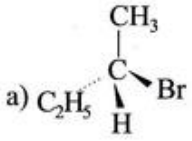
Stereoizomeri
Izomeri în care atomii au aceleași conectivități, dar diferă prin orientarea atomilor în spațiu.

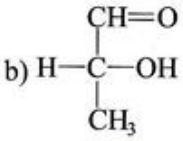
- **Izomeri de conformație**
  Stereoizomeri care pot trece unul în celălalt prin rotirea atomilor în jurul unei legături simple din moleculă.
- **Izomeri de configurație**
  Stereoizomeri care se disting prin modul diferit de orientare a atomilor față de un element structural rigid (centru sau plan) și a căror interconversie presupune desfacerea și refacerea unor legături.
  - **Enantiomeri**
    Stereoizomeri care se află unul față de celălalt în relația obiect - imaginea sa în oglindă și au proprietăți fizico - chimice identice.
  - **Diastereoizomeri**
    Stereoizomeri în care distanțele dintre atomii nelegați direct între ei diferă de la un izomer la altul. Nu se găsesc unul față de celălalt în relația obiect - imagine în oglindă.
    - **Izomeri polichirali**
      Diasteroizomeri cu mai multe centre de chiralitate.
    - **Izomeri geometrici**
      Stereoizomeri care prezintă aranjamente diferite ale atomilor față de un plan al moleculei.

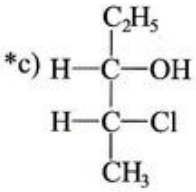
Schema 4.6.

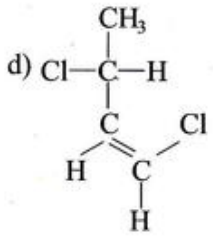


2. Analizați structura stereoizomerilor de mai jos și indicați formula structurală a enantiomerului care lipsește.

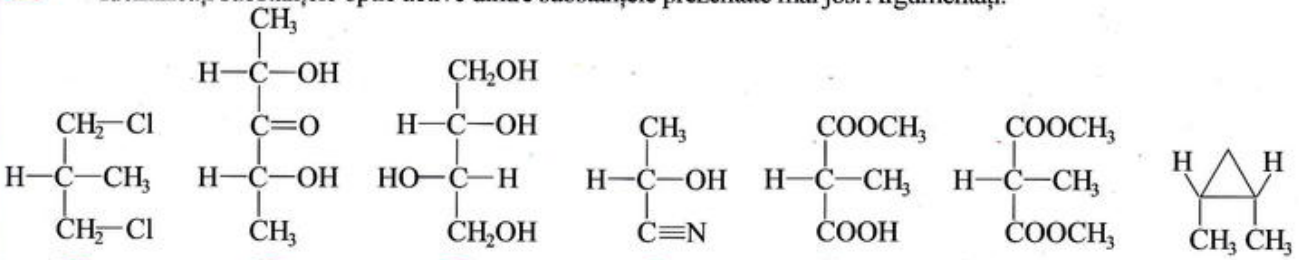
a) 

b) 

*c) 

d) 

3. Identificați substanțele optic active dintre substanțele prezentate mai jos. Argumentați.



4. Scrieți formulele de proiecție ale enantiomerilor următorilor compuși organici care au în molecula lor un atom de carbon asimetric și cel mai mic număr de atomi de carbon:

a) acid monocarboxilic saturat;
b) aldehidă saturată;
c) cetonă saturată;
d) acetat saturat;
e) alcool saturat;
f) izoalcan.

5. Un compus organic cu masa moleculară M = 90 și compoziția procentuală de masă: 40% C, 6,66% H, 53,33% O reacționează cu NaOH și are activitate optică. Determinați formula moleculară și formulele structurale ale izomerilor care îndeplinesc aceste condiții.

6. Indicați formulele de proiecție ale esterilor proveniți de la cel mai simplu acid monocarboxilic saturat cu un atom de carbon asimetric și de la cel mai simplu alcool saturat cu un atom de carbon asimetric.

***7.** Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii organici cu formula moleculară $C_4H_8Cl_2$.

a) Sunt trei perechi de enantiomeri.
b) Patru izomeri au în moleculă câte un atom de carbon asimetric.
c) Există o pereche de enantiomeri cu un atom de carbon asimetric în moleculă.
d) Există o pereche de enantiomeri cu doi atomi de carbon asimetrici în moleculă.
e) Există o singură mezoformă.
f) Nici un izomer care are în moleculă atomi de carbon asimetrici nu este optic inactiv.

***8.** Scrieți formulele structurale ale stereoizomerilor 1,3-dicloro-1-butenei.

9. 4,4g alcool monohidroxilic, saturat, primar, optic activ, prin tratarea cu anhidrida provenită de la un acid monocarboxilic saturat, conduce la un ester a cărui masă moleculară este cu 47,72% mai mare decât a alcoolului. Acidul rezultat formează în reacție cu $NaHCO_3$ 1,12 L (c.n.) de CO_2.

a) Stabiliți formulele moleculare și structurale ale alcoolului, anhidridei și esterului.
b) Scrieți formulele structurale ale esterilor optic activi izomeri cu esterul de la punctul a).

Test de evaluare

3p **1.1.*** Alegeți variantele pentru care afirmațiile de mai jos sunt adevărate. Tăiați cuvintele nepotrivite.

a) Un atom de carbon legat prin patru legături simple de patru substituenți diferiți este asimetric/ cuaternar.

b) Stereoizomerii care se află unul față de celălalt în relația obiect - imgine în oglindă se numesc izomeri geometrici/enantiomeri.

c) Enantiomerii unui compus organic rotesc planul luminii polarizate în sensuri diferite cu același unghi/în același sens cu unghiuri diferite.

d) Atomii de carbon asimetrici din doi enantiomeri pereche au aceeași configurație/configurații diferite.

e) Amestecul racemic este amestecul echimolecular format din izomerii dextrogir și levogir/cis și trans ai unei substanțe.

*f) Mezoforma este un diastereoizomer cu/lipsit de activitate optică.

1p **2.2.*** Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la 2,3-pentandiol.

a) Are în moleculă un singur atom de carbon asimetric.

b) Are în moleculă doi atomi de carbon asimetrici.

c) Poate prezenta o mezoformă.

d) Există sub forma a două perechi de enantiomeri.

2p **3.3.*** Se consideră următoarea schemă de reacții:

$$2CH_3-CH=O \xrightarrow[\text{aldolică}]{\text{condensare}} A \xrightarrow[-H_2O]{(H_2SO_4,t^\circ)} B \xrightarrow{+2H_2(Ni)} C$$

a) Identificați substanțele A, B, C și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Precizați care dintre substanțele A, B, C prezintă stereoizomeri de configurație și scrieți formulele structurale ale acestor izomeri.

1,5p **4.4.*** Înscrieți în spațiul liber din stânga numerelor de ordine ale caracteristicilor din coloana A litera sau literele care corespund compusului sau compușilor organici cu aceste caracteristici din coloana B.

Ⓐ

..... 1) este un diol nesaturat fără atomi de carbon asimetrici;

..... 2) există sub forma a doi enantiomeri;

..... *3) există sub forma a trei stereoizomeri de configurație;

..... 4) prezintă doi izomeri geometrici;

..... *5) este un produs de condensare aldolică și are un atom de carbon asimetric;

..... *6) prezintă o mezoformă.

Ⓑ

a) $CH_2(OH)-CH(NH_2)-COOH$

b) $CH_3-CH(OH)-CH_2-C(=O)-C_6H_5$

c) $CH_2(OH)-CH=CH-CH_2(OH)$

d) $CH_2(Cl)-CH(Cl)-CH(Cl)-CH_2(Cl)$

1,5p **5.5.*** Un compus bromurat saturat cu catenă aciclică A conține 58,39% Br și are masa moleculară M=137.

a) Determinați formula moleculară a compusului A.

b) Scrieți formulele Fischer ale enantiomerilor posibili.

Notă: 1 punct din oficiu

Portofoliu

Documentați-vă și aflați mai multe informații despre importanța enantiomeriei în lumea vie. Prezentați aceste informații într-un referat.

Concluzii

- Mulți compuși organici naturali (aminoacizi, hidroxiacizi etc.) sau de sinteză (compuși halogenați, alcooli, acizi, esteri etc.) conțin în moleculă un atom de carbon asimetric și există sub forma a doi enantiomeri, izomeri cu activitate optică.
- Compușii organici care conțin în moleculă mai mulți atomi de carbon asimetrici există sub forma mai multor izomeri de configurație.

5

Compuşi organici cu importanţă biologică

5.1. Aminoacizi
5.2. Proteine
5.3. Monozaharide
5.4. Produşi de condensare ai monozaharidelor
5.5. Acizi nucleici

Competenţe specifice:

- să descrii aspectele structurale importante ale compuşilor organici cu acţiune biologică;
- să corelezi proprietăţile fizice şi comportarea chimică a unor compuşi cu importanţă biologică cu structura lor;
- să verifici experimental unele proprietăţi fizice şi chimice ale unor compuşi organici cu acţiune biologică şi să interpretezi rezultatele experimentelor;
- să reprezinţi prin ecuaţii chimice comportarea chimică a unor compuşi cu importanţă biologică;
- să aplici algoritmii specifici în rezolvarea unor probleme cantitative;
- să corelezi acţiunea biologică şi utilizările unor compuşi cu importanţă biologică cu structura lor.

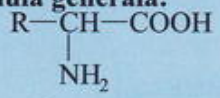
5.1. Aminoacizi

Proteinele, zaharidele şi grăsimile sunt componente fundamentale ale celulelor vii, animale şi vegetale. Componenţii principali ai protoplasmei acestor celule sunt proteinele, compuşi naturali macromoleculari obţinuţi din aminoacizi.

Definiţie

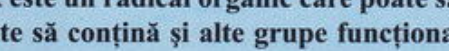
Aminoacizii sunt compuşi organici cu funcţiuni mixte care conţin în molecula lor grupa carboxil (—COOH) cu caracter acid şi grupa amino ($—NH_2$) cu caracter bazic, legate de un radical hidrocarbonat.

Aminoacizii au formula generală:



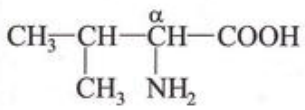
unde: R este un radical organic care poate să fie un rest hidrocarbonat sau poate să conţină şi alte grupe funcţionale inclusiv grupe carboxil sau amino.

Deoarece grupele —COOH şi $—NH_2$ se neutralizează reciproc, intramolecular, aminoacizii apar ca amfion ($H_3N^+—CH(R)—COO^-$), ion ce conţine ambele tipuri de sarcini electrice.

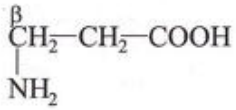


După poziţia pe care o ocupă grupa amino faţă de grupa carboxil, se deosebesc: α, β, γ, δ, ε aminoacizi. Poziţia α este poziţia vecină grupei carboxil.

Exemple:



α - *aminoacid*



β - *aminoacid*

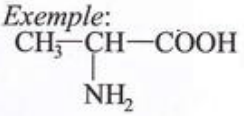
Aminoacizii naturali sunt, cu puţine excepţii, α - aminoacizi. În compoziţia proteinelor intră, în mod constant, circa 20 de α - aminoacizi.

Denumire

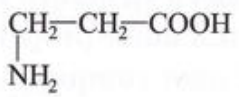
Dintre cele două grupe funcţionale, amino şi carboxil, prioritară în stabilirea denumirii este grupa carboxil. De aceea, denumirea unui aminoacid se obţine prin adăugarea prefixului amino la numele acidului. Se indică şi poziţia grupei amino în catena acidului.

Sunt însă mult mai utilizate denumirile aminoacizilor preluate din biochimie.

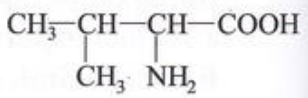
Exemple:



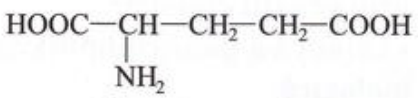
acid 2-aminopropanoic (alanină)



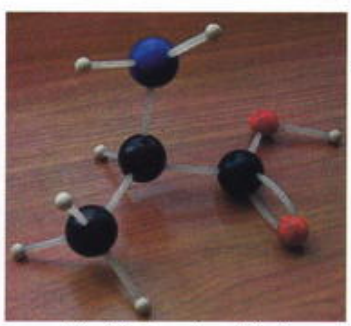
acid 3-aminopropanoic (β - alanină)



acid 2-amino-3-metilbutanoic (valină)



acid 2-aminopentandioic (acid glutamic)



Modelul moleculei de α-alanină

Modelul moleculei de β-alanină

Numărul grupelor amino sau carboxil din molecula unui aminoacid sau prezenţa altor grupe funcţionale sunt criteriile de clasificare a aminoacizilor.

În tabelul 5.1.1 sunt indicate tipul, formula plană, denumirea şi denumirea prescurtată pentru unii dintre cei mai răspândiţi aminoacizi naturali.

Tabel 5.1.1.

Tipul aminoacizilor	Formula plană	Denumirea	Denumirea prescurtată
acizi monoamino-monocarboxilici	$CH_2(NH_2)-COOH$	glicocol sau glicină (acid aminoacetic)	Gli, Gly
	$CH_3-CH(NH_2)-COOH$	alanină (acid 2-aminopropanoic)	Ala
	$CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$	valină (acid 2-amino-3-metil-butanoic)	Val
acizi monoamino-dicarboxilici	$HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	acid glutamic (acid 2-aminopentandioic)	Glu
acizi diamino-monocarboxilici	$CH_2(NH_2)-(CH_2)_3-CH(NH_2)-COOH$	lisină (acid 2,6-diaminohexanoic)	Lis, Lys
hidroxiaminoacizi	$CH_2(OH)-CH(NH_2)-COOH$	serină (acidul 2-amino-3-hidroxipropanoic)	Ser
tioaminoacizi	$CH_2(SH)-CH(NH_2)-COOH$	cisteină (acid 2-amino-3-tiopropanoic)	Cis, Cys

Izomerie

Analizați structura compușilor organici din fiecare secvență din schema 5.1.2. și indicați ce fel de izomeri sunt.

Schema 5.1.2.

Ⓐ $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ *(leucină)*

Ⓑ $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$ *(izoleucină)*

izomeri de .....

Ⓒ $CH_3-CH(NH_2)-COOH$ *(alanină)*

Ⓓ $CH_2(NH_2)-CH_2-COOH$ *(β-alanină)*

izomeri de .....

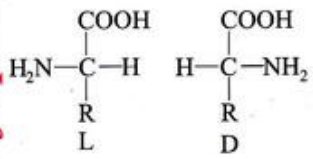
Ⓔ $H_2N-C(CH_3)(COOH)-H$ *(L-alanină)*

Ⓕ $H-C(CH_3)(COOH)-NH_2$ *(D-alanină)*

izomeri .....

În funcție de complexitatea moleculei, aminoacizii pot prezenta mai multe tipuri de izomerie: de catenă, de poziție, enantiomerie. Cu excepția glicinei, α-aminoacizii naturali conțin cel puțin un atom de carbon asimetric și sunt optic activi. Cu puține excepții, în α-aminoacizii naturali, atomul de

Info plus...



carbon asimetric din poziția α are configurație S. În formulele de proiecție, grupa amino se află în stânga, iar atomul de hidrogen în dreapta.

S-a convenit ca acești α-aminoacizi să facă parte din seria sterică L, iar enantiomerii lor din seria D. Notațiile L și D nu au nici o legătură cu cuvintele dextrogir și levogir, deoarece nu există nici o legătură între configurația atomului de carbon asimetric și sensul în care este rotit planul luminii polarizate. De exemplu, cisteina naturală este levogiră, iar alanina naturală este dextrogiră, dar ambele fac parte din seria L.

Proprietăți fizice

Aminoacizii sunt substanțe cristalizate care se topesc la temperaturi ridicate (peste 250°C) cu descompunere. Aminoacizii sunt solubili în apă și insolubili în solvenți organici. Mulți aminoacizi au gust dulce.

Știind că, aminoacizii în stare solidă și în soluție au structură amfionică (H_3N^+—R—COO^-) ca urmare a schimbului de protoni între grupa carboxil cu caracter acid și grupa amino cu caracter bazic, alegeți variantele care oferă explicații corecte pentru principalele proprietăți fizice ale aminoacizilor.

a) Punctele de topire ale aminoacizilor sunt mult mai ridicate decât cele ale acizilor corespunzători (de exemplu, $p.t._{acid\ acetic} = +16,6°C$ și $p.t._{glicocol} = +232°C$), deoarece aminoacizii au mase moleculare mai mari.

b) Punctele de topire ale aminoacizilor sunt foarte ridicate pentru că între sarcinile de semn contrar ale amfionilor se stabilesc atracții electrostatice puternice.

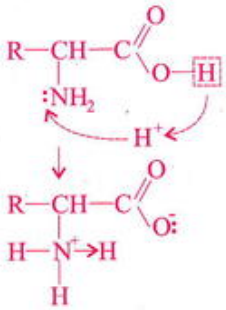
c) Aminoacizii sunt solubili în apă pentru că între moleculele lor și moleculele apei se stabilesc numai interacțiuni van der Waals de dispersie.

d) Aminoacizii se dizolvă în apă pentru că între amfionii lor și moleculele polare ale apei se stabilesc atracții electrostatice.

Proprietăți chimice

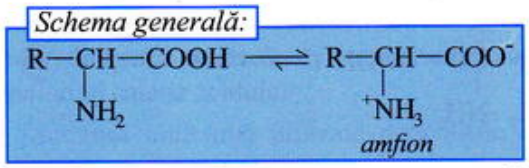
Comportarea chimică a aminoacizilor este determinată de existența în aceeași moleculă a grupelor funcționale carboxil (—COOH) și amino ($—NH_2$).

Principalele reacții chimice specifice aminoacizilor sunt comentate și exemplificate în continuare.



1. Reacția de ionizare și caracterul amfoter

Schema generală:



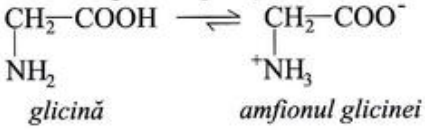
Grupa carboxil (—COOH), cu caracter acid, cedează un proton (H^+) grupei amino ($—NH_2$), cu caracter bazic. Grupa amino fixează protonul pe dubletul de electroni neparticipanți de la atomul de azot printr-o legătură covalentă coordinativă.

În urma acestui schimb de protoni, grupa carboxil este transformată în ionul carboxilat ($—COO^-$), iar grupa amino în ionul amoniu substituit ($—N^+H_3$).

Ionul format prin ionizarea intramoleculară a unui aminoacid conține ambele tipuri de sarcini și este numit amfion sau formă dipolară.

Echilibrul este deplasat aproape în totalitate spre dreapta.

Exemplu:

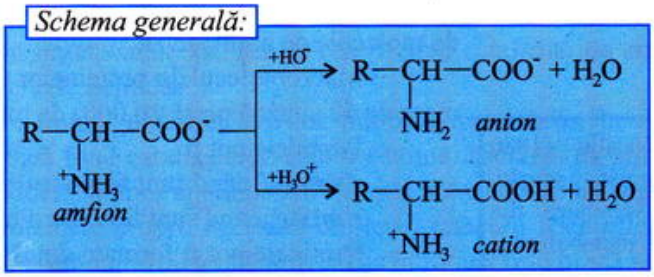


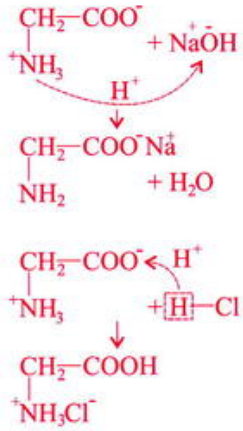
glicină *amfionul glicinei*

Efectuați experimentele A și B indicate în fișa de laborator 5.1.3. de la pagina 148.

În structura unui amfion se află o grupă cu caracter bazic ($—COO^-$) şi o grupă cu caracter acid ($—N^+H_3$). De aceea, aminoacizii pot reacţiona atât ca acizi cât şi ca baze şi au, deci, **caracter amfoter**.

Schema generală:

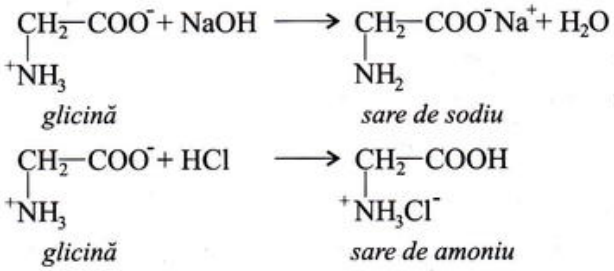




La tratarea soluţiei apoase a unui aminoacid cu o cantitate mică dintr-un acid tare sau dintr-o bază tare, soluţia aminoacidului nu-şi modifică semnificativ pH-ul.

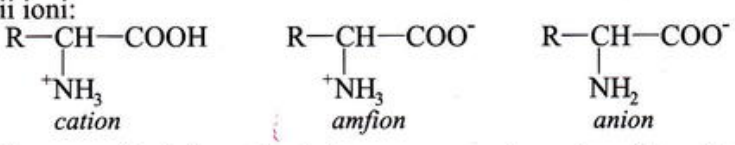
Soluţiile care prezintă această proprietate se numesc **soluţii tampon**.

Exemplu:



În soluţii bazice, aminoacizii se află sub formă de anioni, iar în soluţii acide sub formă de cationi.

În soluţia apoasă a unui aminoacid monoaminomonocarboxilic există următorii ioni:



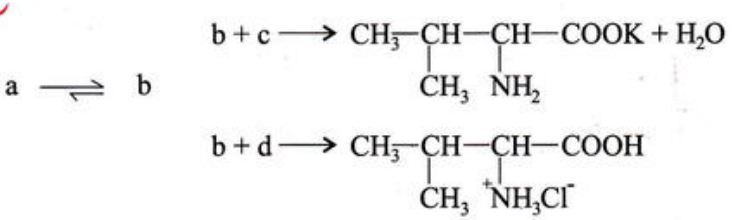
Forma amfionică se găseşte în mare exces, iar moleculele neionizate în concentraţie foarte mică.

Info plus...

Valoarea pH-ului la care anionul şi cationul unui aminoacid au aceeaşi concentraţie se numeşte punct izoelectric. La punctul izoelectric predomină forma amfionică. La electroliză, un aminoacid migrează spre catod în soluţie acidă şi spre anod în soluţie bazică. La punctul izoelectric migrarea încetează.

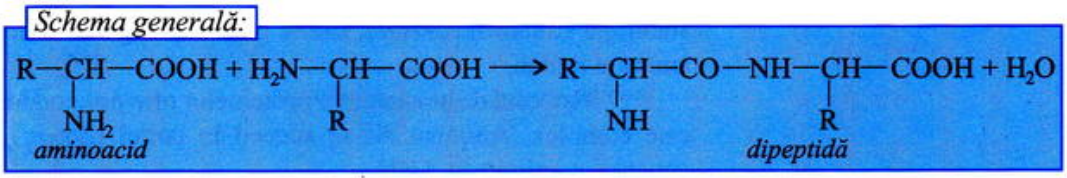
$pl_{glicocol} = 6,1$
$pl_{lisină} = 9,7$
$pl_{acid\ asparagic} = 3,0$

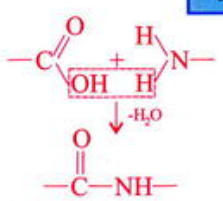
Identificaţi formele a şi b ale aminoacidului şi reactanţii c şi d care participă la următoarele reacţii:



2. Reacţia de condensare şi policondensare

Schema generală:





O proprietate importantă a aminoacizilor este aceea de a reacţiona intermolecular prin intermediul celor două grupe funcţionale din moleculă.

În condensările biochimice, se elimină apă între grupele carboxil ($—COOH$) dintr-o moleculă şi grupa amino ($—NH_2$) din altă moleculă, rezultând peptide, polipeptide şi proteine.

Acești compuși sunt formați din resturi de aminoacizi naturali uniți între ei prin legături —CO—NH—, numite legături amidice sau peptidice.

Peptidele sunt formate dintr-un număr mic (mai mic de 10) de molecule de aminoacizi, iar polipeptidele sunt formate dintr-un număr mai mare (10 - 50) de molecule de aminoacizi.

Macromoleculele proteinelor sunt formate dintr-un număr mare (mai mare de 50 și până peste 10.000) de molecule de aminoacizi.

Știați că...

Haralamb Vasiliu (1880 - 1954), chimist român, profesor la Universitatea din Iași, a studiat metabolismul substanțelor proteice, structura proteinelor și a polizaharidelor.

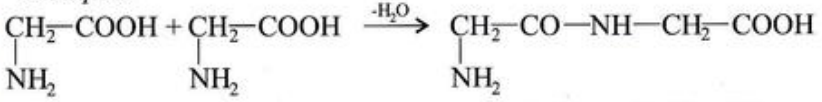
Peptidele pot fi:

- **simple**, când sunt formate dintr-un singur aminoacid;
- **mixte**, când sunt formate din aminoacizi diferiți.

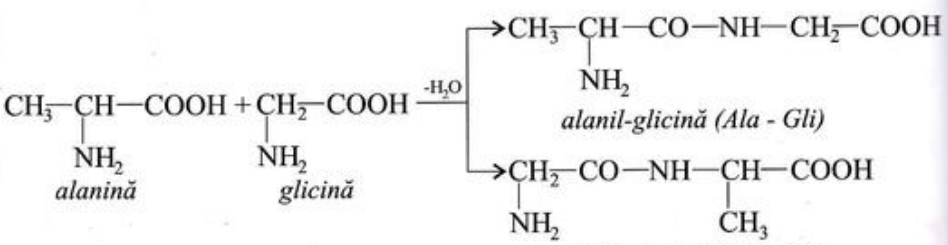
Peptidele pot fi formate din două molecule de aminoacizi (dipeptide), din trei molecule de aminoacizi (tripeptide) etc.

Dacă la reacție participă doi aminoacizi diferiți se obțin, alături de cele două dipeptide simple, și dipeptidele mixte.

Exemple:

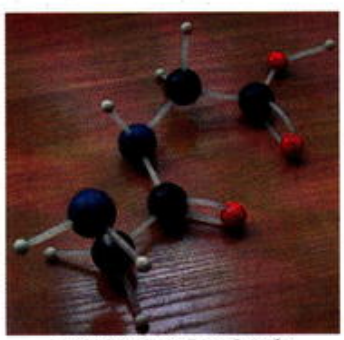


glicină *glicil-glicină (Gli - Gli)*



alanină *glicină* *alanil-glicină (Ala - Gli)*

glicil-alanină (Gli - Ala)

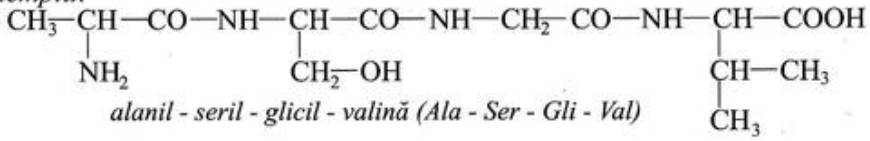


Modelul moleculei de glicil - glicină

La reprezentarea unei catene polipeptidice, se scrie la stânga catenei aminoacidul cu grupa —NH_2 liberă, numit aminoacid N-terminal, iar la capătul din dreapta al catenei se scrie aminoacidul cu grupa —COOH liberă, numit aminoacid C-terminal.

Denumirea peptidelor se formează din numele acidului C-terminal la care se adaugă, ca prefix, numele radicalilor celorlalți aminoacizi.

Exemplu:



alanil - seril - glicil - valină (Ala - Ser - Gli - Val)

Modelul moleculei de glicil - alanină

Scrieți formulele dipeptidelor rezultate prin condensarea alaninei cu acidul glutamic.

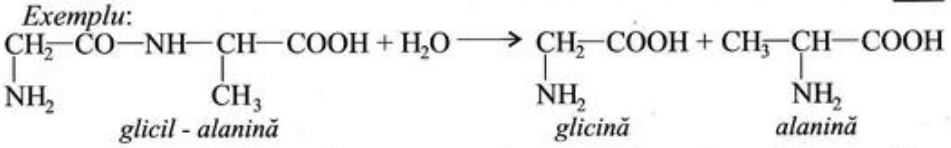
Peptidele sunt produși de hidroliză parțială a proteinelor și servesc la stabilirea structurii acestora. Ele se găsesc în organismele vii unde îndeplinesc anumite funcții.

Procesul de biosinteză a proteinelor prin policondensarea aminoacizilor este complex. Aminoacizii se succed în lanțul proteic conform informației genetice conținute în ADN.

Sinteza în laborator a unei peptide este complicată, are loc în etape și presupune blocarea grupelor între care nu trebuie să se facă condensarea.

❍ Procesul invers condensării aminoacizilor este hidroliza proteinelor și a peptidelor.

Exemplu:



glicil - alanină *glicină* *alanină*

În organismele vii, aceste reacții sunt catalizate de enzime specifice, numite generic peptidaze.

Importanță

În timpul digestiei, are loc hidroliza proteinelor în etape succesive, fiecare etapă fiind catalizată de câte o enzimă. Produșii de hidroliză sunt mai întâi peptidele și apoi aminoacizii. Aceștia sunt folosiți de organism pentru a forma proteinele proprii necesare creșterii, refacerii țesuturilor și sintezei de enzime și hormoni. Aminoacizii în exces introduși prin hrană sau proveniți din metabolismul proteinelor sunt dezaminați. Amoniacul rezultat este eliminat sub formă de uree sau acid uric, iar restul organic este transformat în zaharide sau grăsimi, folosite la producerea energiei.

Organismul uman își poate sintetiza printr-un proces biochimic complex numai o parte din aminoacizii necesari. Aceşti aminoacizi se numesc neesențiali.

Aminoacizii care nu sunt sintetizați de organismul uman și trebuie procurați din hrană (din proteine vegetale sau animale) se numesc aminoacizi esențiali.

Info plus...

Aminoacizii esențiali sunt: valina, leucina, izoleucina, fenilalanina, treonina, metionina, lisina și triptofanul.

Aplicații

1. Înscrieți în spațiul liber varianta din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

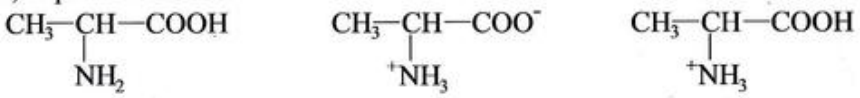
a) Grupa cu caracter bazic din molecula unui aminoacid este ..... ($-NH_2$/$-COOH$).

b) Aminoacidul natural lipsit de activitate optică este ..... (serina/glicina).

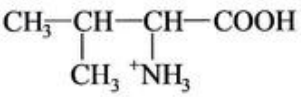
c) Prin condensarea a două molecule ale aceluiași aminoacid se obține o dipeptidă ..... (simplă/mixtă).

d) Macromoleculele proteinelor sunt formate din cel puțin ..... (50/10) unități de aminoacid.

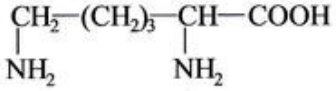
2. În fiecare secvență, completați spațiile libere, după caz, cu formula plană sau denumirea speciei chimice considerate, după modelul dat.

a) 

alanină *amfionul alaninei* *cationul alaninei*

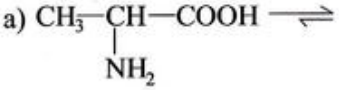
b) 

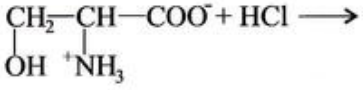
valină *amfionul* ....

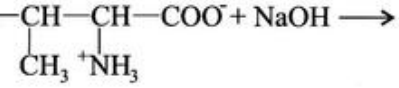
c) 

..... *amfionul* ..... *anionul*.....

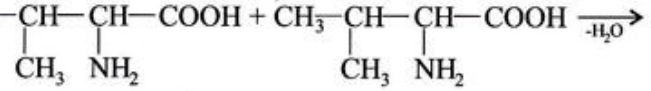
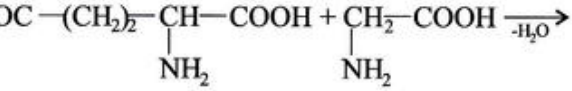
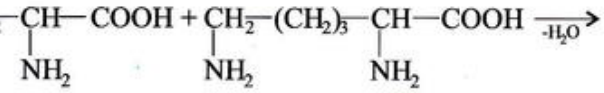
3. Completați ecuațiile:

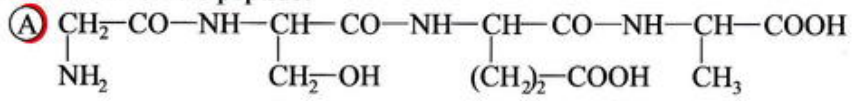
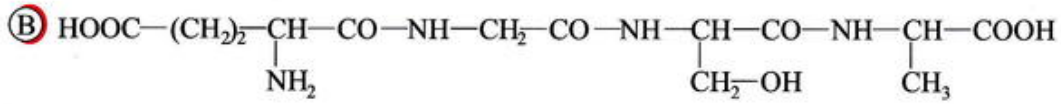
a) 

b) 

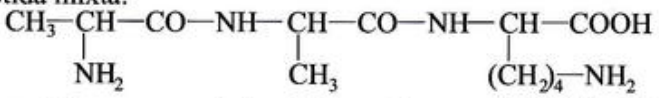
c) 

4. Scrieți formulele plane ale peptidelor indicate mai jos și apreciați tipul lor.
a) peptida obținută prin condensarea a două molecule de serină;
b) peptida cu denumirea: glicil - lisină;
c) peptida cu denumirea prescurtată: Ala - Val - Glu.

5. Scrieți formulele plane și denumirile dipeptidelor rezultate din următoarele reacții de condensare:
a) 
b) 
c) 

6. Se consideră următoarele peptide:
Ⓐ 
Ⓑ 

Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la peptidele A și B.
a) Ambele sunt tetrapeptide.
b) Nu sunt izomere.
c) Au același aminoacid C-terminal.
d) Nu conțin același număr de grupe peptidice.
e) Sunt formate din aminoacizii: glicină, alanină, serină, acid glutamic.
f) Un mol din fiecare peptidă poate reacționa cu doi moli de NaOH.
g) Conțin același număr de atomi de carbon asimetrici.

7. Se consideră tripeptida mixtă:

a) Identificați aminoacizii componenți și scrieți ecuația reacției de hidroliză totală.
b) Identificați dipeptidele rezultate prin hidroliză parțială.

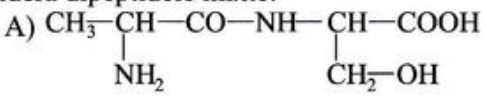
8. Prin hidroliza parțială a unei tetrapeptide A se obțin dipeptidele: Ala - Gli, Ser - Cis și Gli - Ser.
a) Scrieți denumirea și formula plană a tetrapeptidei A.
b) Identificați aminoacidul N-terminal și aminoacidul C-terminal.

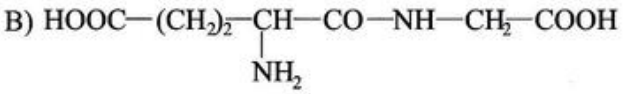
9. Un α-aminoacid monoaminomonocarboxilic A conține 42,66% O.
a) Identificați aminoacidul A.
b) Scrieți formula plană a dipeptidei simple B pe care o formează aminoacidul A.
c) Știind că grupele funcționale din aminoacizi și peptide dau reacțiile specifice lor, scrieți ecuațiile următoarelor reacții chimice.

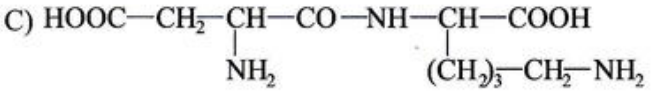
$A + HCl \rightarrow$ $\quad A + CH_3Cl \rightarrow$ $\quad A + NaOH \rightarrow$
$B + HCl \rightarrow$ $\quad B + CH_3Cl \rightarrow$ $\quad B + NaOH \rightarrow$

d) Apreciaţi dacă dipeptida B este o specie chimică optic activă.

*10. Se consideră dipeptidele mixte:

A) 

B) 

C) 

a) Identificaţi aminoacizii din care provin aceste dipeptide.
b) Scrieţi formula plană şi denumirea dipeptidelor A', B', C' izomere.
c) Precizaţi numărul de stereoizomeri posibili pentru fiecare dintre dipeptidele A, B, C.
d) Scrieţi formulele plane ale compuşilor organici a, b, c rezultaţi din următoarele transformări:

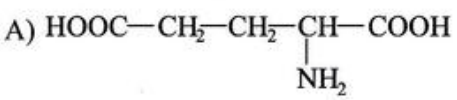
$A + 2C_6H_5—CO—Cl \rightarrow a$ $\quad B + 2KOH \rightarrow b$ $\quad C + 2HCl \xrightarrow{\text{la rece}} c$

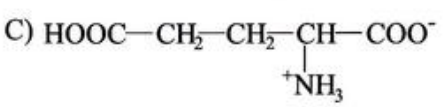
*11. O tripeptidă rezultată prin condensarea a trei aminoacizi diferiţi are următoarea compoziţie procentuală de masă: 48,98% C; 7,755% H; 26,12% O, 17,14% N şi are masa moleculară M = 245. Ştiind că unul dintre aminoacizi formează o dipeptidă cu masa moleculară M = 160 şi cu raportul de masă al elementelor C : H : O : N = 18:3:12;7, determinaţi:

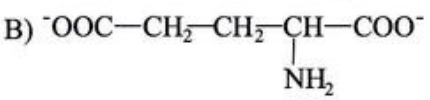
a) formula moleculară a tripeptidei;
b) formulele plane şi denumirile tripeptidelor posibile.

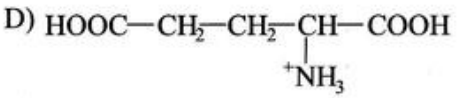
12. Alegeţi varianta corectă.

a) În soluţie apoasă acidă (pH = 1), acidul glutamic există sub forma:

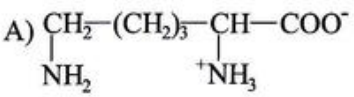
A) 

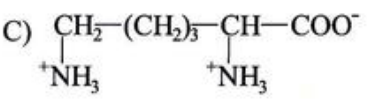
C) 

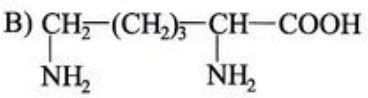
B) 

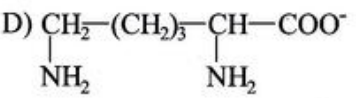
D) 

b) În mediu puternic bazic (pH = 13), lisina există sub forma:

A) 

C) 

B) 

D) 

13. Care dintre următoarele tripeptide mixte au acelaşi conţinut în azot ca şi tripeptida simplă alanil - alanil - alanină.

A) glicil - alanil - alanină; B) glicil - glicil - valină;
C) valil - glicil - valină; D) glicil - glicil - lisină.

Fişa de laborator 5.1.3.

Citiţi cu atenţie modul de lucru. Efectuaţi experimentele. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor. Completaţi spaţiile libere din rubrica 5. Notaţi şi alte aspecte observate.

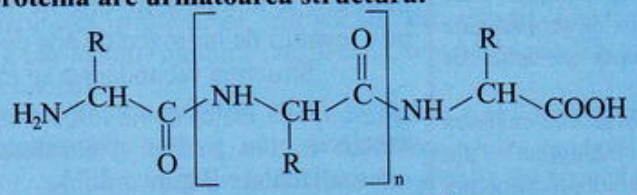
Experimentul	Reactivi şi ustensile	Modul de lucru	Ecuaţia reacţiei chimice	Observaţii şi concluzii
1	2	3	4	5
A. Caracterul amfoter al aminoacizilor	- soluţie apoasă de aminoacid (glicină, alanină etc.) - soluţie de HCl 10% - soluţie de NaOH 10% - turnesol - hârtie indicatoare de pH - baghete de sticlă - 4 pahare Berzelius	Turnaţi câte 10-20 mL de soluţie de aminoacid în cele patru pahare Berzelius. În două dintre ele, notate cu 1 şi 2, adăugaţi câteva picături de turnesol şi observaţi culoarea indicatorului. În celelalte două pahare, notate cu 3 şi 4, determinaţi valoarea pH-ului cu ajutorul hârtiei indicatoare de pH. În paharele 1 şi 3 adăugaţi în picătură 2-3 mL de soluţie de HCl şi amestecaţi. Observaţi culoarea turnesolului în paharul 1 şi determinaţi valoarea pH-ului în paharul 3. În paharele 2 şi 4 adăugaţi în picătură 2-3 mL de soluţie de NaOH şi amestecaţi. Observaţi culoarea turnesolului în paharul 2 şi determinaţi valoarea pH-ului în paharul 4.		Culoarea turnesolului: pH-ul soluţiilor: La adăugarea de cantităţi limitate de acizi sau baze, pH-ul soluţiilor de aminoacizi rămâne practic .....
B. Identificarea aminoacizilor 	- soluţie apoasă a unui aminoacid sau soluţia de albumină hidrolizată - soluţie de $CuSO_4$ - soluţie de $FeCl_3$ - soluţie de HCl - eprubete	Peste 6 mL de soluţie de albumină, obţinută prin filtrarea amestecului de albuş de ou şi apă, adăugaţi 4 mL de soluţie de NaOH de concentraţie 40% şi încălziţi la fierbere 10 minute. Tulburarea care apare la început dispare pe măsură ce albumina hidrolizează. Într-o eprubetă adăugaţi 2 mL de soluţie de aminoacizi şi 1 mL de soluţie de $CuSO_4$ şi observaţi coloraţia apărută. În altă eprubetă adăugaţi 2 mL de soluţie de aminoacizi, 1 mL de soluţie de HCl, 1 mL de soluţie de $FeCl_3$ şi observaţi coloraţia.		Cu soluţii ce conţin ionul ..... aminoacizii dau o coloraţie albastru - violet. Cu soluţie acidă de $FeCl_3$ aminoacizii dau o coloraţie .....

5.2. Proteine

Definiţie

Proteinele sunt compuşi macromoleculari naturali obţinuţi prin policondensarea α-aminoacizilor.

O proteină are următoarea structură:

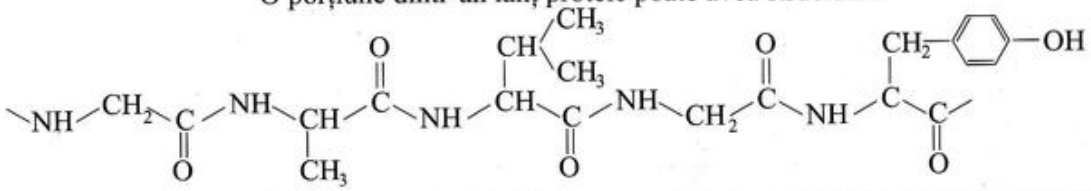


unde n are aproximativ valori între 50 - 10.000.

Ştiaţi că...

Denumirea de proteine vine din limba greacă *protos* = *primar, fundamental*.

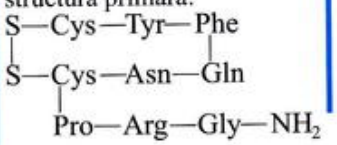
O porţiune dintr-un lanţ proteic poate avea structura:



S-a demonstrat că la formarea proteinelor naturale participă, în mod constant, 20 de α-aminoacizi.

Ştiaţi că...

Vasopresina este un hormon izolat din lobul posterior al glandei hipofize, care reglează tensiunea arterială. Vasopresina are structura primară:



Proteinele sunt compuşi macromoleculari naturali cu o structură complexă pentru a cărei descriere s-au definit noţiunile de structură primară, structură secundară, structură terţiară şi structură cuaternară.

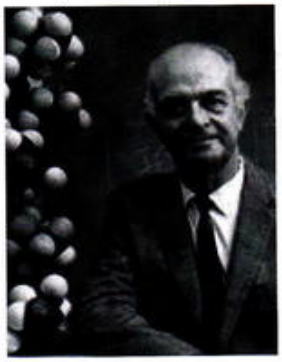
Structura primară a unei proteine se referă la identitatea aminoacizilor componenţi, la numărul lor şi la modul în care aceştia se succed în macromolecula proteinei (secvenţa aminoacizilor).

Determinarea structurii primare a unei proteine este un proces complex şi laborios ce presupune mai multe etape: hidroliza totală a proteinei, identificarea aminoacizilor rezultaţi din hidroliză, determinarea raportului cantitativ dintre aminoacizi, determinarea ordinii exacte în care se succed aminoacizii identificaţi în macromolecula proteinei.

Numărul relativ mare de aminoacizi, dar, mai ales, posibilităţile multiple în care aceştia se pot aranja în macromoleculele proteice, conduc la o mare diversitate de proteine.

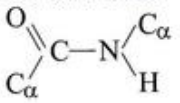
Ştiaţi că...

Linus Pauling (1901 - 1994) a descoperit în 1952 modelul elicoidal al macromoleculelor de proteine. A primit premiul Nobel pentru chimie în 1954.



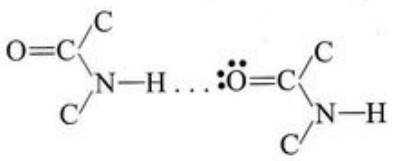
Structura secundară se referă la orientarea în spaţiu a macromoleculelor proteice şi la cauzele şi consecinţele acestei orientări.

Grupa peptidică (amidică) ce uneşte unităţile de aminoacid într-o macromoleculă proteică are structura:



unde toţi atomii sunt în acelaşi plan.

Între atomul de hidrogen, unit printr-o legătură covalentă polară de atomul de azot dintr-o grupă amidică, şi o pereche de electroni neparticipanţi la legătură de la atomul de oxigen dintr-o altă grupă amidică, se realizează o legătură de hidrogen.



Aceste aspecte structurale şi alte câteva determină anumite orientări în spaţiu ale macromoleculelor proteice.

Info plus...

• Globina, proteina din hemoglobină, are în proporție de 75% structura secundară α. Structura elicoidală este întreruptă în regiunile unde există resturi de prolină care nu pot adopta un astfel de aranjament.

• Fibroina din mătasea naturală, β-keratina din pene și păr adoptă structura secundară β.

Astfel, unele proteine adoptă un aranjament elicoidal (de spirală) stabilizat de legăturile de hidrogen intramoleculare (figura 5.2.1.). Pentru că α-aminoacizii naturali au configurația L, elicele adoptate de macromoleculele proteice au pasul pe dreapta și sunt numite elice α. Structura de elice α a proteinelor reprezintă structura secundară α.

Cele două grupe peptidice între care se stabilește fiecare legătură de hidrogen se află pe spire diferite ale elicei. Fiecare grupă peptidică este legată prin legături de hidrogen de alte două grupe peptidice.

Structura secundară α se întâlnește frecvent la proteinele globulare.

Alte proteine adoptă o structură pliată (panglică ondulată) ce permite asocierea mai multor macromolecule proteice prin legături de hidrogen intermoleculare (figura 5.2.2.).

Acest aranjament se numește structură secundară β și este adoptat de proteinele fibroase.

Figura 5.2.2. Asocierea moleculelor proteice prin legături de hidrogen într-un aranjament pliat.

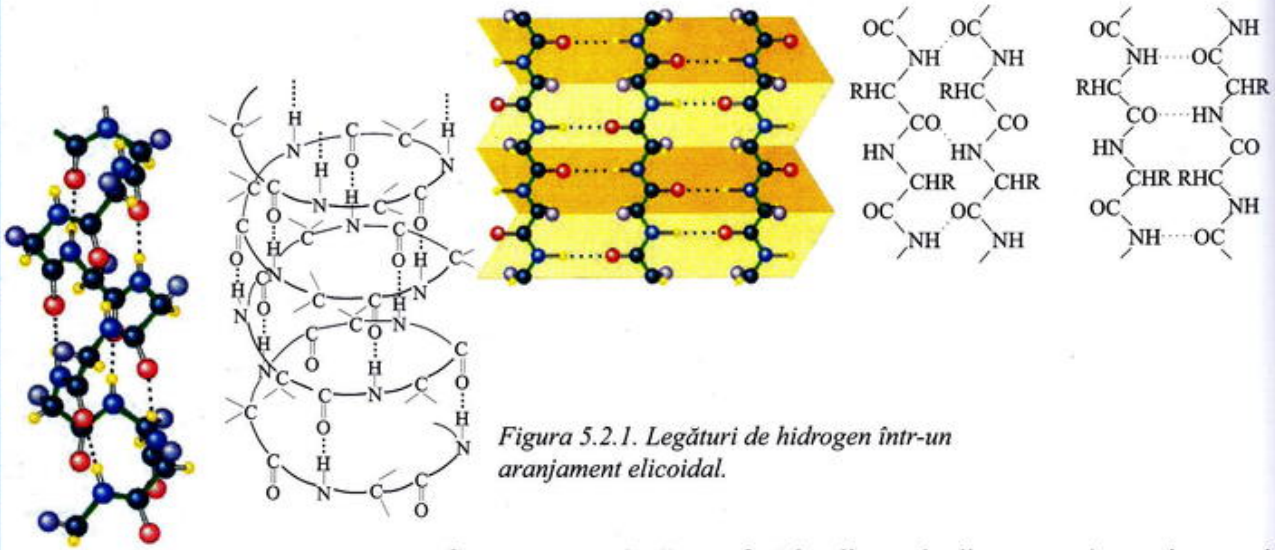
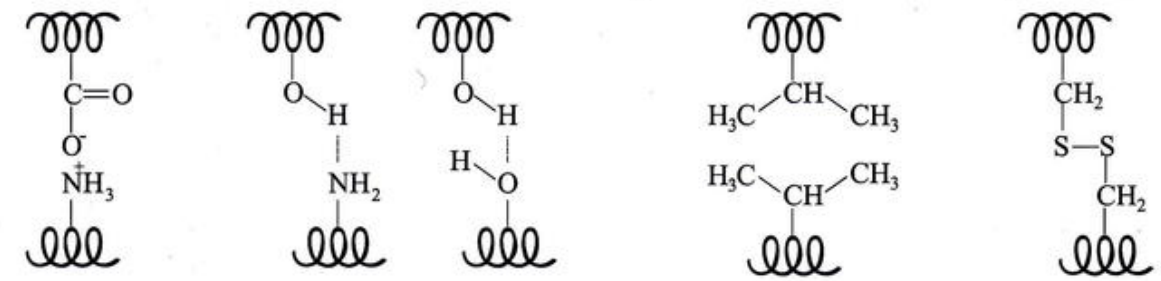


Figura 5.2.1. Legături de hidrogen într-un aranjament elicoidal.

Structura terțiară se referă la plierea, la dispunerea în spațiu a unei macromolecule proteice cu o anumită structură secundară. Acest aranjament spațial este stabilizat de interacțiunile ce se pot realiza între radicalii R legați de atomul de carbon C_α (figura 5.2.3.).

Figura 5.2.3. Interacțiuni care stabilizează structura terțiară a proteinelor.



atracție electrostatică — *legături de hidrogen* — *forțe van der Waals* — *punți de sulf*

Aceste interacțiuni pot fi: forțe van der Waals între radicalii alchil (din valină etc.), legături ionice între grupele $—NH_3^+$ și $—COO^-$ (din acid glutamic, lisină etc.), legături de hidrogen între grupele —OH, —COOH, $—NH_2$, legături covalente (punți —S—S— rezultate din cisteină).

Aceste interacțiuni fixează macromoleculele proteice în anumite forme complicate care sunt esențiale pentru rolul biologic specific fiecărei proteine.

De exemplu, structura terţiară a enzimelor are un rol decisiv în activitatea lor catalitică.

Legăturile care stabilizează structura terţiară pot apărea între regiuni ale aceleaşi macromolecule sau între macromolecule diferite.

Structura cuaternară se referă la asocierea mai multor macromolecule proteice, care au o structură primară, secundară şi terţială bine determinată, într-o entitate cu un anumit rol biologic.

Denaturarea proteinelor, provocată de agenţii fizici (temperatură ridicată etc.) sau agenţii chimici (acizi etc.), constă în modificarea structurii terţiare şi cuaternare.

Proprietăţile biochimice ale proteinelor sunt determinate de toate aspectele structurale specifice acestor macromolecule: de tipul şi numărul aminoacizilor componenţi, de modul în care aceştia se succed în molecula proteinei, de aranjamentele spaţiale ale moleculei etc.

Proteinele îndeplinesc anumite funcţii în organismele vii. De exemplu, unele proteine sunt enzime, iar altele sunt hormoni.

❍ Enzime

Enzimele sunt catalizatori ai reacţiilor chimice care au loc în organismele vii. Ele măresc viteza acestor reacţii până la nivelul adecvat unei bune desfăşurări a funcţiilor vitale.

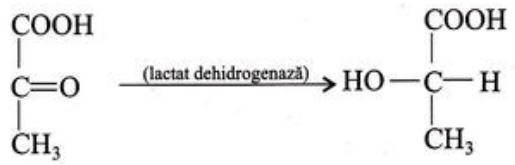
Însuşirile generale ale catalizatorilor se regăsesc şi la enzime. Astfel, ele sunt necesare în cantităţi mici, grăbesc atingerea stării de echilibru a reacţiilor biochimice, fără să modifice constantele de echilibru.

Toate enzimele sunt de natură proteică. Unele enzime au structura unitară. Sunt constituite dintr-o singură catenă polipeptidică mai mult sau mai puţin structurată superior. Majoritatea enzimelor au structură binară. Sunt constituite dintr-o parte proteică, numită apoenzimă, şi o parte neproteică, numită coenzimă.

Pentru ca o reacţie enzimatică să aibă loc, substratul organic de transformat trebuie să se fixeze pe suprafaţa enzimei într-o regiune bine determinată, care poartă numele de centru activ. Un centru activ este constituit dintr-un număr redus de aminoacizi. Pentru enzimele cu structură binară, există frecvent doi centrii activi. Unul dintre ei este situat pe fragmentul proteic, iar celălalt pe fragmentul coenzimatic.

Enzimele se caracterizează printr-o specificitate deosebită, în sensul că sunt capabile să fixeze pe suprafaţă lor numai compuşii organici cu anumite structuri, chiar numai anumiţi izomeri, să determine scindarea numai a anumitor legături şi să conducă la formarea numai a anumitor izomeri.

De exemplu, enzima lactat dehidrogenază din organismul mamiferelor controlează reacţia de transformare a acidului piruvic în acid lactic cu stereospecificitate absolută, astfel că din reacţie rezultă exclusiv acidul L-lactic.



acid piruvic *acid L-lactic*

De regulă, coenzima poate cataliza reacţiile unui număr mai mare de substraturi, dar proteina cu care este asociată în enzimă şi care este diferită de la o enzimă la alta catalizează reacţiile unui anumit substrat şi asigură specificitatea enzimei.

Activitatea catalitică a enzimelor se bazează pe formarea unui complex activat enzimă - substrat, formă în care capacitatea substratului organic de a se transforma pe o cale bine determinată este mult mărită.

Ştiaţi că...

Procese enzimatice, cum sunt vinificaţia, dospirea pâinii, au fost cunoscute încă din antichitate. Dar abia în anul 1883 Spallanzani pune în evidenţă acţiunea sucului gastric în procesele de digestie. Primele enzime descrise au fost: amilaza din malţ (1814), amilaza salivară (1831), pepsina (1836).

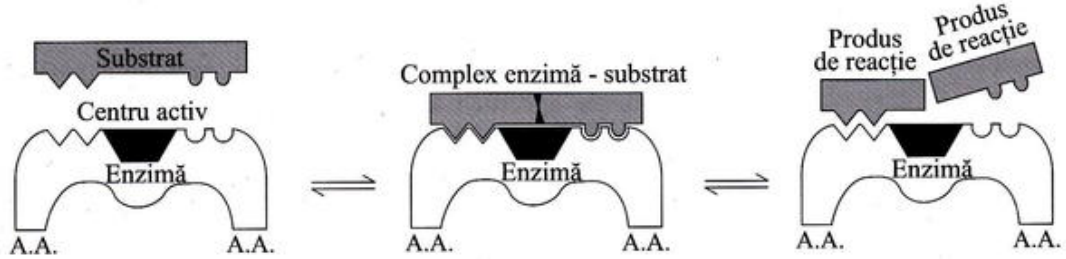
Info plus...

• Ribonucleaza este enzima care hidrolizează acidul ribonucleic. Este secretată de pancreas. Are o catenă proteică formată din 124 de aminoacizi. Structura primară a ribonucleazei a fost stabilită în anul 1960 de W.H. Stein şi S. Moore.

• O enzimă poate să transforme într-un minut o cantitate de substrat care poate să fie de o mie de ori mai mare decât propria sa greutate.

În complexul enzimă - substrat, substratul este reținut prin atracții între ioni, legături de hidrogen sau legături covalente slabe. După scindarea moleculei substratului, produșii de reacție sunt îndepărtați imediat de pe suprafața enzimei, iar centrii activi eliberați pot fi angajați într-o nouă reacție (schema 5.2.3.). Acest proces ciclic se desfășoară cu viteză mare.

Schema 5.2.3.



Reprezentarea schematică a unei reacții enzimatice

Știați că...

Hidratarea CO_2 la H_2CO_3 este catalizată de anhidraza carbonică (AC). Fiecare moleculă de AC poate cataliza transformarea în H_2CO_3 a 10^5 molecule de CO_2 într-o secundă. Reacția este de 10^7 ori mai rapidă decât reacția necatalizată.

Reacțiile enzimatice se desfășoară în condiții blânde: temperaturi mici (30-40°C), pH neutru, slab acid sau slab alcalin, presiune obișnuită, diluții mari ale reactanților etc. Datorită structurii lor proteice, enzimele sunt foarte sensibile la variații de temperatură, de pH, de concentrații ale reactanților etc.

Tot datorită structurii proteice, enzimele îmbătrânesc. Într-un organism viu au loc în mod continuu degradarea și biosinteza enzimelor.

Denumirea enzimelor se termină în sufixul **-ază** și provine din denumirea substratului care reacționează sau a reacției catalizate. De exemplu, maltaza catalizează reacția de hidroliză a maltozei, lipazele catalizează hidroliza triacilglicerolilor, componente de bază ale lipidelor.

Ținând seama de tipul reacțiilor enzimatice, enzimele cunoscute se împart în șase clase și apoi în subclase (tabelul 5.2.4.).

Tabelul 5.2.4.

Nr. crt.	Clasa	Tipul de reacție catalizată
1.	oxidoreductaze	oxido-reducere
2.	transferaze	reacții în care se transferă anumite grupe
3.	hidrolaze	hidroliză
4.	liaze	reacții în care se scindează legături
5.	izomeraze	izomerizare
6.	ligaze	reacții în care se formează noi legături

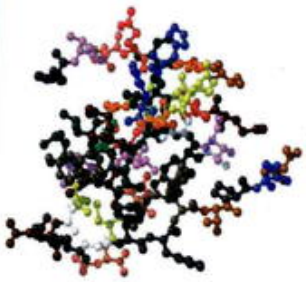
Studiul enzimelor este important pentru explicarea proceselor care au loc în organismele vii, pentru stabilirea structurii produșilor naturali, pentru separarea unor enantiomeri etc. Rezultatele cercetărilor proceselor enzimatice și-au găsit aplicații în medicină (efectuarea unor analize, diagnosticarea unor boli, corectarea dereglării metabolismului unor compuși etc.), în industria farmaceutică (obținerea aminoacizilor, a vitaminelor, a hormonilor, a antibioticelor etc.), în industria alimentară (fermentarea laptelui, obținerea etanolului din amidon etc.) și în alte domenii.

❍ Hormoni

Hormonii sunt compuși organici care exercită o acțiune stimulatoare, reglatoare și integratoare asupra proceselor fiziologice și metabolice din organismele vii.

Știați că...

Insulina a fost descoperită și introdusă în terapeutică de fiziologul român N. Paulescu în 1926, deși această mare realizare în terapeutică este atribuită canadienilor Banting, Mac Leod și Best.



Modelul insulinei

Hormonul este un mesager care duce informația de la celulele senzor, care percep modificările din mediu, la celulele țintă, care răspund la modificări.

Hormonii sunt secretați direct în sânge de celule specializate și sunt transportați pe cale sangvină sau prin intermediul altor lichide biologice la organele efectoare țintă.

Ei pot fi clasificați după origine și mecanismul lor de acțiune în:

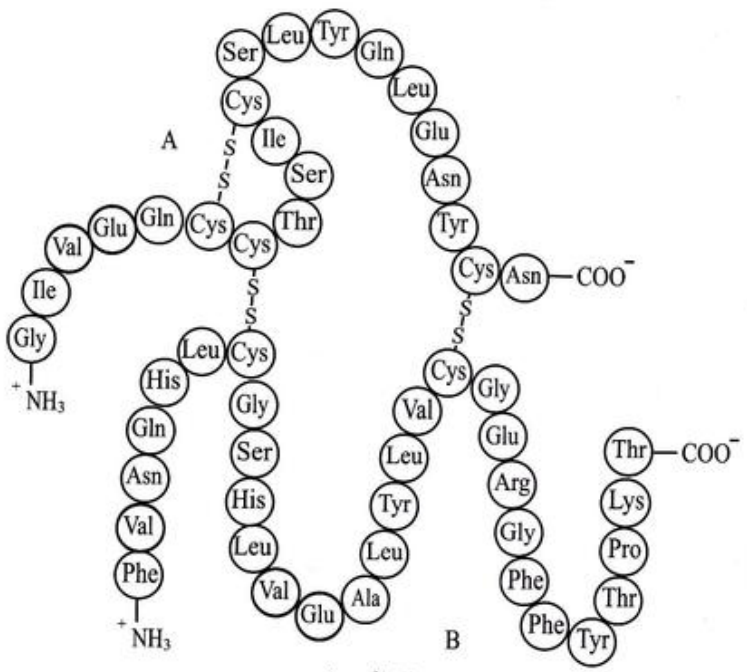
- hormoni neurosecretori sau neurohormoni - sunt produși de celulele nervoase care au și funcții secretoare;
- hormoni glandulari - sunt produși de glandele endocrine;
- hormoni tisulari - sunt secretați de celule specializate neconstituite în glande endocrine.

În funcție de structura lor chimică, se clasifică în:

- hormoni cu structură polipeptidică (ex.: insulina);
- hormoni derivați din acizi grași (ex.: prostaglandinele);
- hormoni steroizi (ex.: cortizolul);
- hormoni derivați din aminoacizi (ex.: adrenalina).

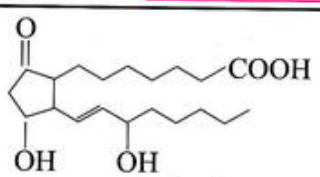
În schema 5.2.5. sunt prezentate, pentru câțiva hormoni, formulele structurale și scurte informații. Analizați aceste date. Indicați aspecte structurale importante din moleculele acestor compuși.

Schema 5.2.5.



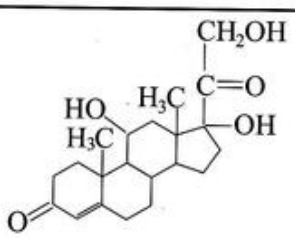
insulină

- Insulina este principalul hormon pancreatic. Ea reglează metabolismul glucidic și indirect influențează și asupra metabolismului altor compuși organici.



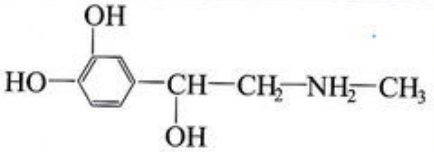
o prostaglandină

- Prostaglandinele derivă din acizii grași cu 20 de atomi de carbon care pot avea în moleculă 3, 4 sau 5 duble legături.



cortizol

- Cortizolul este un hormon secretat de glandele suprarenale.



adrenalină

- Adrenalina este un hormon derivat din tirosină, un aminoacid. Este primul hormon izolat și identificat. Este descoperită în 1901.

Știați că...

Un rol important în menținerea greutății corporale normale îl au mai mulți hormoni. De exemplu, hormonul uman de creștere (HGH) lucrează în timpul somnului având un efect de ardere a grăsimilor. Hormonii de stres cum sunt adrenalina și noradrenalina ajută, de asemenea, la arderea grăsmilor.

Obezitatea este datorată dereglărilor hormonale

Pentru ca diferitele funcții ale organismului să se desfășoare normal este necesar ca secreția de hormoni să fie adecvată atât calitativ cât și cantitativ. Reglarea hormonală are loc în cadrul unui sistem organizat ierarhizat, în care, la nivelul cel mai înalt, se află sistemul nervos.

Prin hormonii hipotalamici, sistemul nervos controlează activitatea glandei hipofize, care la rândul ei reglează activitatea glandelor endocrine periferice. Acestea influențează prin secrețiile lor, direct sau indirect, pozitiv sau negativ, reacțiile enzimatice care au loc în interiorul celulelor constitutive ale țesuturilor și organelor.

Pe de altă parte, printr-un feed-back, concentrația produșilor rezultați într-o etapă metabolică poate influența pozitiv sau negativ desfășurarea proceselor la nivelele reglatoare superioare.

Secreția hormonală poate fi perturbată fie în sensul producerii unei cantități prea mici de hormoni în raport cu necesitățile organismului (tulburări de hiposecreție), fie în sensul producerii unor cantități prea mari de hormoni (tulburări de hipersecreție). Tulburările funcționale ale glandelor endocrine reprezintă o problemă complexă de sănătate.

Aplicații

*1. Indicați care dintre afirmațiile de mai jos sunt adevărate și care sunt false completând cu litera A sau F spațiul liber din fața enunțului.

..... a) Într-o macromoleculă proteică unitățile de aminoacid sunt unite între ele prin legături peptidice (—CO—NH—).

..... b) Macromolecula unei proteine este formată din maximum 50 de unități de aminoacizi.

..... c) Structura primară a unei proteine se referă numai la numărul de aminoacizi din macromolecula proteinei.

..... d) Structura secundară a proteinelor este stabilizată de legăturile de hidrogen realilzate între grupele peptidice.

..... e) Proteinele globulare au, în special, structuri secundare α.

..... f) Aranjamentul de elice α este adoptat, în special, de proteinele fibroase insolubile în apă.

..... g) Structura terțiară a proteinelor constă în aranjamentul spațial complicat al macromoleculelor, stabilizat prin interacțiunile ce se pot stabili între radicalii organici legați de atomii de carbon din poziția α din unitățile de aminoacizi.

*2. Asociați fiecărei structuri din coloana A aspectele structurale specifice din coloana B. Indicați prin săgeți aceste corespondențe.

A	B
• structura primară	• succesiunea α-aminoacizilor în macromolecula proteică
	• spirală cu pasul spre dreapta
• structura secundară α	• identitatea și numărul α-aminoacizilor
	• asocierea mai multor molecule care au o orientare gen panglică ondulată
• structura secundară β	• legături de hidrogen între grupe amidice
	• multiple interacțiuni de tipul: forțe van der Waals între radicali alchil, legături
• structura terțiară	ionice între grupele $—N^+H_3$ și $—COO^-$, legături de hidrogen între grupele —OH, $—NH_2$, —COOH, punți de sulf

*3. Analizaţi structura insulinei din schema 5.2.5. şi completaţi spaţiile libere din următoarele afirmaţii referitoare la insulină.

a) Insulina este alcătuită din ..... catene polipeptidice.
b) Catena A este constituită din ..... de aminoacizi, iar catena B din ..... de aminoacizi.
c) Legătura dintre cele două lanţuri polipeptidice se face prin ..... punţi .....
d) Puntea de ..... din catena A închide un inel format din ..... aminoacizi.

*4. Hormonul numit α-MSH cu rol în procesul de pigmentare al pielii, are structura:

Ser - Tyr - Ser - Mel - Glu - His - Phe - Arg - Trp - Gly - Lys - Pro - Val

a) Scrieţi formula plană a amfionului aminoacidului N-terminal.
b) Calculaţi conţinutul în carbon, procente de masă, al aminoacidului C-terminal.
c) Precizaţi numărul de grupe peptidice din molecula hormonului.
d) Precizaţi numărul de unităţi de aminoacid din structura hormonului.
e) Precizaţi numărul de aminoacizi rezultaţi din hidroliza totală a hormonului.
f) Scrieţi formula plană a dipeptidei Gly - Lys care se poate forma la hidroliza parţială a hormonului.
g) Precizaţi ce tip de structură reprezintă formula de mai sus.

Test de evaluare

4p **1.1.*** Se consideră tripeptida mixtă A:

Ⓐ $HOOC-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-\underset{\displaystyle CH_2-SH}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-CH_2-COOH$

a) Scrieţi ecuaţia reacţiei de hidroliză şi identificaţi aminoacizii componenţi.
b) Scrieţi formula plană a amfionului aminoacidului C-terminal.
c) Calculaţi masa de soluţie de NaOH de concentraţie 20% care reacţionează cu 2 moli de aminoacid N-terminal.
d) Scrieţi formula plană a unei alte tripeptide izomere cu tripeptida A.
e) Scrieţi formulele plane şi denumirile dipeptidelor care se pot forma prin hidroliza parţială a tripeptidei A.

3p **2.2.*** Tirosina este un aminoacid cu rol important în transportul şi stocarea iodului în organism şi are formula plană: $HO-C_6H_4-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

a) Identificaţi grupele funcţionale din molecula tirosinei.
b) Determinaţi formula moleculară a tirosinei şi calculaţi conţinutul în oxigen, exprimat în procente de masă.
c) Scrieţi ecuaţiile următoarelor reacţii:

tirosină + $HCl \rightarrow$ tirosină + $CH_3-CH_2OH \rightleftharpoons$

2p **3.3.*** Scrieţi în spaţiul liber varianta din paranteză care completează corect fiecare afirmaţie.

a) În macromolecula unei proteine, unităţile de aminoacid sunt unite prin legături ..... (de hidrogen/peptidice).
b) În stare solidă, aminoacizii se află în formă ..... (amfionică/neionică) şi au punctele de topire ..... (ridicate/joase).
c) Între amfionii aminoacizilor şi moleculele polare ale apei se stabilesc ..... (atracţii electrostatice/legături peptidice).
*d) Identitatea aminoacizilor şi succesiunea lor în macromolecula unei proteine reprezintă structura ..... (primară/secundară).
*e) Structura secundară a unei proteine este stabilizată de ..... (legăturile de hidrogen stabilite între grupele peptidice/punţile de sulf).
*f) Aranjamentul de elice α este adoptat, în special, de proteinele ..... (fibroase/globulare).

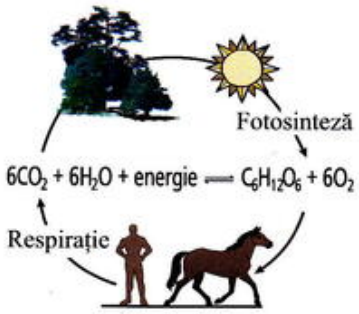
Notă: 1 punct din oficiu

5.3. Monozaharide

○ Generalităţi

Info plus...

Din procesul de fotosinteză se eliberează oxigenul necesar arderilor din organismele vii (respiraţiei), iar în urma acestor arderi se eliberează dioxidul de carbon necesar în procesul de fotosinteză şi se restabileşte echilibrul natural.



O clasă importantă de substanţe care intră în compoziţia oricărei celule vii sunt zaharidele numite şi glucide sau hidraţi de carbon.

Zaharidele sunt componente esenţiale ale hranei alături de grăsimi, proteine, vitamine şi unele săruri minerale. Organismele vii utilizează zaharidele în special pentru obţinerea energiei necesare proceselor vitale. Ele îşi fac rezerve de substanţă energetică sub formă de polizaharide (glicogenul în regnul animal şi amidonul în regnul vegetal), la care apelează la nevoie.

Procesele de sinteză a zaharidelor şi de oxidare a lor cu eliberare de energie, care au loc în organismele vii, sunt deosebit de complexe. Simplificând, se poate spune că zaharidele sunt sintetizate de plante din dioxid de carbon şi apă, în procesul de fotosinteză, folosind energia furnizată de lumina solară prin intermediul clorofilei:

$$nCO_2 + nH_2O + \text{energie} \rightarrow C_nH_{2n}O_n + nO_2$$

şi sunt degradate oxidativ la dioxid de carbon şi apă, cu eliberare de energie, în organismele animalelor:

$$C_nH_{2n}O_n + nO_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O + \text{energie}$$

O parte din energia eliberată este transformată în căldură, iar altă parte este înmagazinată în legăturile din moleculele de ATD (acid adenosintrifosforic) şi serveşte la sintezele din organism.

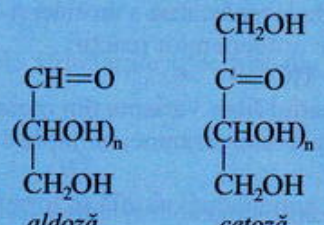
În funcţie de capacitatea lor de a hidroliza, zaharidele se clasifică în:

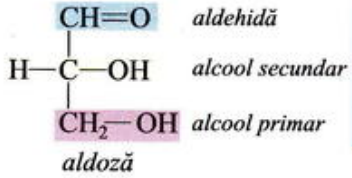
- **monozaharide**, care sunt zaharide simple ce nu hidrolizează;
- **oligozaharide**, constituite din 2-10 resturi de monozaharide unite prin punţi eterice (C—O—C) şi care eliberează prin hidroliză monozaharidele constituente;
- **polizaharide**, constituite dintr-un număr mare de resturi de monozaharide unite prin punţi eterice în lanţuri lungi liniare sau ramificate şi care eliberează prin hidroliză monozaharidele constituente.

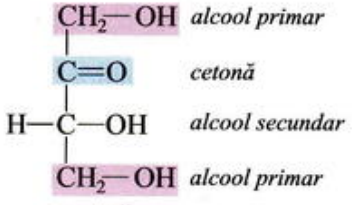
○ Monozaharidele

Definiţie

Din punct de vedere chimic, monozaharidele sunt polihidroxialdehide, numite aldoze, sau polihidroxicetone, numite cetoze, cu formulele generale:







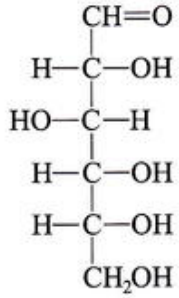
Molecula unei monozaharide este formată dintr-o grupă carbonil de tip aldehidă sau cetonă, una sau două grupe alcool primar şi una sau mai multe grupe alcool secundar.

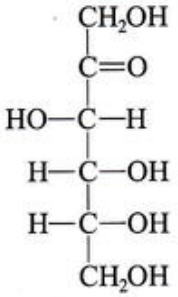
În denumirea monozaharidelor apare sufixul caracteristic **-ază**.

În funcţie de numărul atomilor de carbon din moleculă, monozaharidele se numesc **tetroze, pentoze, hexoze** etc.

De exemplu, D-glucoza este o aldohexoză pentru că are în moleculă şase atomi de carbon şi grupa carbonil de tip aldehidă, iar D-fructoza este o

cetohexoză pentru că are în molecula sa şase atomi de carbon şi grupa carbonil de tip cetonă.


D - glucoză


D - fructoză

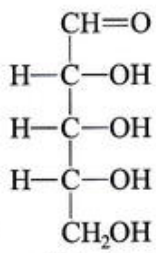
Unele pentoze şi hexoze apar în natură, libere sau în combinaţii, în cantităţi mari şi de aceea sunt şi cele mai importante.

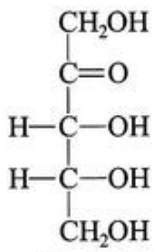
În schema 5.3.1. sunt indicate formulele de proiecţie (formule Fischer) şi denumirile unor monozaharide.

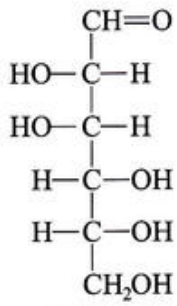
Info plus...

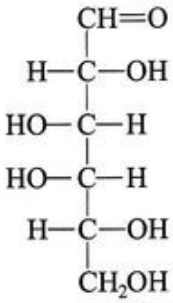
- În natură nu se găsesc trioze libere, dar esterii lor cu acidul fosforic au un rol important, ca intermediar, în transformările biochimice ale zaharidelor.
- Tetrozele nu se găsesc în natură.
- Pentozele şi hexozele cu importanţă biologică deosebită sunt: D-riboza, D-ribuloza, D-xiloza, D-glucoza, D-fructoza, D-galactoza, D-manoza.
- Importantă din punct de vedere biologic este şi D-sedoheptuloza, o cetoheptoză.

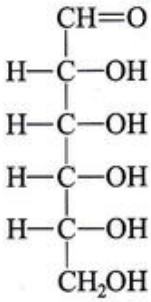
Schema 5.3.1.

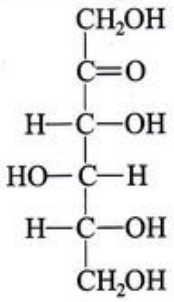

D(-) riboză


D - ribuloză


D(+) manoză


D(+) galactoză


D(+) aloză


D - sorboză

Notă: Denumirile şi formulele acestor monozaharide nu trebuie să fie memorate. Pentru rezolvarea aplicaţiilor se consultă această schemă.

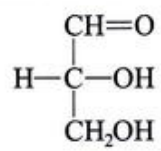
Pentru zaharide, se folosesc în mod frecvent denumirile din biochimie care sunt inspirate, în general, din numele produşilor din natură din care au fost izolate iniţial.

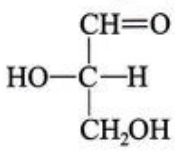
Izomerie

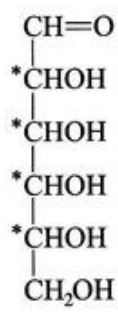
Aldozele şi cetozele cu acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă au aceeaşi formulă moleculară şi sunt izomere. Prin urmare, D-glucoza şi D-fructoza sunt monozaharide izomere.

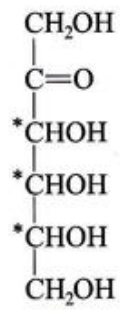
Monozaharidele au în molecula lor unul sau mai mulţi atomi de carbon asimetrici şi sunt optic active.

Cea mai simplă monozaharidă, glicerinaldehida, are un atom de carbon asimetric şi există sub forma a doi enantiomeri cu configuraţiile:


(R) - 2,3-dihidroxipropanal
(D - glicerinaldehida)
$[\alpha]_D^{20} = +8,7°$


(S) - 2,3-dihidroxipropanal
(L - glicerinaldehida)
$[\alpha]_D^{20} = -8,7°$


aldohexoze

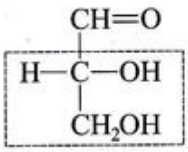

cetohexoze

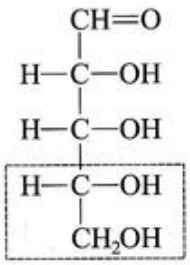
Celelalte aldoze şi cetoze au mai mulţi atomi de carbon asimetrici în moleculă şi există sub forma mai multor stereoizomeri. Numărul stereoizomerilor se calculează cu relaţia 2^n, unde n este numărul de atomi de carbon chirali. Astfel, sunt $2^4 = 16$ aldohexoze dintre care un izomer este D-glucoza şi $2^3 = 8$ cetohexoze, dintre care un izomer este D-fructoza.

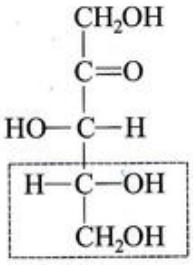
În funcție de configurația atomului de carbon asimetric cel mai depărtat de grupa carbonil (atomul de carbon vecin cu grupa —CH_2OH cu indicele de poziție cel mai mare) monozaharidele au fost încadrate în două serii notate cu D și L.

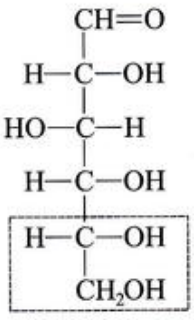
În seria D au fost cuprinse monozaharidele care au la acest atom de carbon chiral o configurație identică cu a D-gliceralaldehidei.

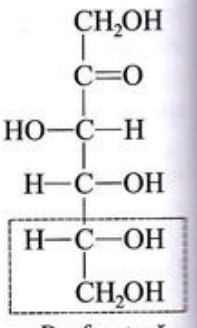
Exemple:


D - gliceralaldehida


D - riboză

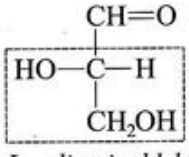

D - xiluloză

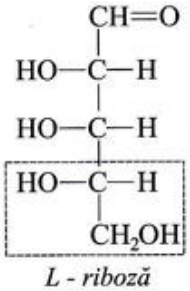

D - glucoză

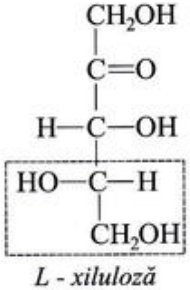

D - fructoză

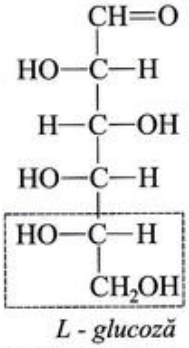
În seria L au fost cuprinse monozaharidele care au la atomul de carbon mai sus menționat o configurație identică cu a L-gliceralaldehidei.

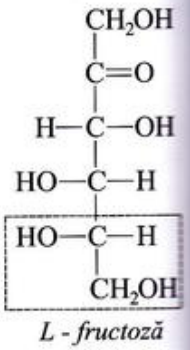
Exemple:


L - gliceralaldehida


L - riboză


L - xiluloză


L - glucoză


L - fructoză

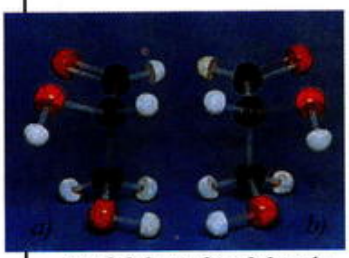
Fiecare termen din seria L este enantiomerul corespunzător al unui termen din seria D.

De exemplu, L-fructoza și L-glucoza, monozaharide care nu se găsesc în natură, sunt enantiomerii D-fructozei și, respectiv, D-glucozei care sunt mult răspândite.

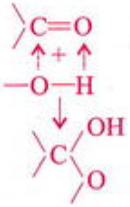
Notațiile D sau L nu au nici o legătură cu cuvintele dextrogir și levogir, care indică sensul de rotație al planului luminii polarizate. De exemplu, D-fructoza este levogiră ($[\alpha]_D^{20}$=-92°), iar D-glucoza este dextrogiră ($[\alpha]_D^{20}$=+52,5°).

Stereoizomerii cu aceeași formulă moleculară și același număr de atomi de carbon asimetrici, care nu sunt enantiomeri, sunt între ei diastereoizomeri. De exemplu, D-glucoza și D-galactoza sunt diastereoizomeri. Marea majoritate a monozaharidelor naturale fac parte din seria D.

Info plus...


Modelele moleculelor de L-gliceralaldehidă (a) și D-gliceralaldehidă (b).

Structură



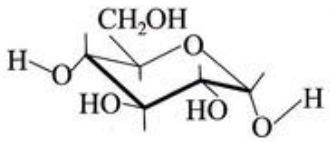
Triozele și tetrozele au structură aciclică. Toate monozaharidele cu 5, 6 și mai mulți atomi de carbon adoptă o formă ciclică prin adiția unei grupe hidroxil la grupa carbonil. Se formează heterocatene ciclice cu 5 sau 6 atomi. Formele ciclice sunt mai stabile decât formele aciclice.

Aceste structuri ciclice sunt în concordanță cu unele proprietăți ale monozaharidelor constatate experimental, cum ar fi reactivitatea mărită a unei grupe hidroxil comparativ cu a celorlalte grupe hidroxil din moleculă și lipsa reactivității monozaharidelor față de unii reactivi specifici aldehidelor și cetonelor.

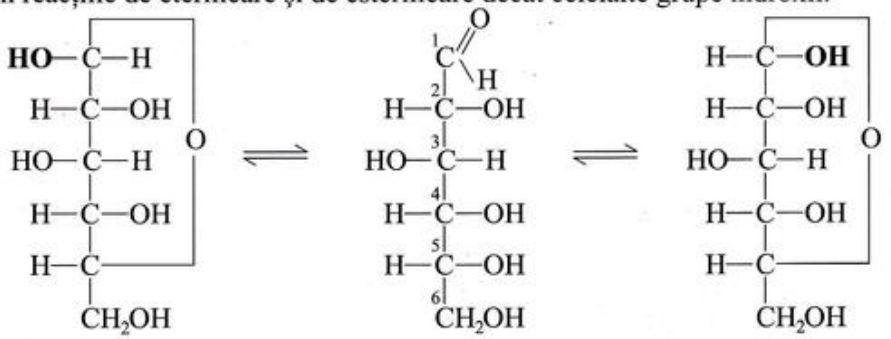
Studiul proprietăților glucozei arată că glucoza adoptă o structură ciclică rezultată printr-o adiție intramoleculară.

Se formează astfel o heterocatenă ciclică cu 6 atomi, dintre care unul este oxigenul, numit ciclu piranozic. În urma ciclizării apare o grupă hidroxil, numită **hidroxil glicozidic** (indicată prin caractere îngroşate în formulele de mai jos), care prezintă o reactivitate deosebită. De exemplu, este mai reactivă în reacţiile de eterificare şi de esterificare decât celelalte grupe hidroxil.

Modelul moleculei de glucoză



Configuraţia moleculei de α-D-glucopiranoză



β-D-glucopiranoză (β-glucoză) — *D-glucoză* — *α-D-glucopiranoză (α-glucoză)*

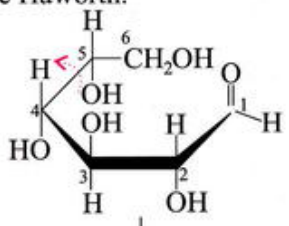
La închiderea ciclului, hidroxilul glicozidic poate fi orientat, în raport cu hidroxilul din poziţia 4 sau cu cel din poziţia 2, de aceeaşi parte a catenei, în stereoizomerul α-glucoză, sau de cealaltă parte a catenei, în stereoizomerul β-glucoză. α-glucoza şi β-glucoza sunt doi stereoizomeri care pot trece unul în celălalt prin intermediul formei aciclice şi se numesc **anomeri**.

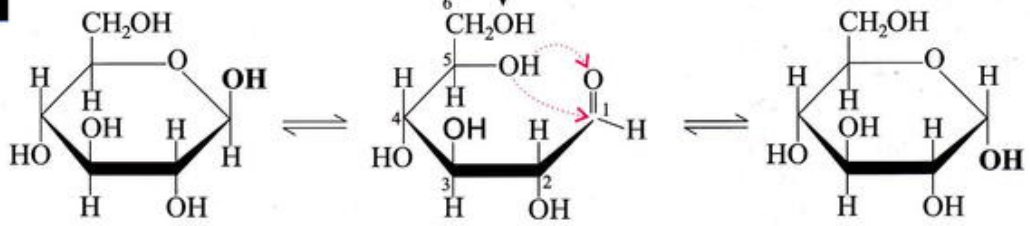
La închiderea ciclului, atomul de carbon din grupa carbonil devine asimetric.

Pentru reprezentarea structurilor ciclice ale monozaharidelor sunt recomandate formulele Haworth.

Ştiaţi că...

În 1925, Sir Walter Norman Haworth (1883 - 1950), chimist englez, a descoperit structura piranozică a zaharidelor. A primit premiul Nobel pentru chimie în 1937.





β-D-glucopiranoză (β-glucoză) — *D-glucoză (forma aciclică)* — *α-D-glucopiranoză (α-glucoză)*

În aceste formule, catena ciclică este reprezentată printr-un hexagon orientat perpendicular pe planul foii, cu atomul de oxigen în poziţie opusă privitorului. Celelalte două valenţe ale fiecărui atom de carbon sunt orientate perpendicular pe acest plan, de o parte şi de alta a lui. În aceste formule, hidroxilul glicozidic şi hidroxilul din poziţia 4 sau din poziţia 2 se află de aceeaşi parte a planului ciclului în α-glucoză şi de o parte şi de alta a lui în β-glucoză.

La scrierea formulelor Haworth se ţine seama ca substituenţii atomilor de carbon care se află în formula Fischer de aceeaşi parte a catenei (spre dreapta) să fie dispuşi în formula Haworth de aceeaşi parte a planului (în partea de jos), cu excepţia substituenţilor atomului de carbon din poziţia 5 a căror poziţie este inversată.

Info plus...

Piranul şi furanul, de la care derivă denumirile ciclurilor monozaharidelor, au heterocatene ciclice cu un atom de oxigen.

piran

furan

Info plus...

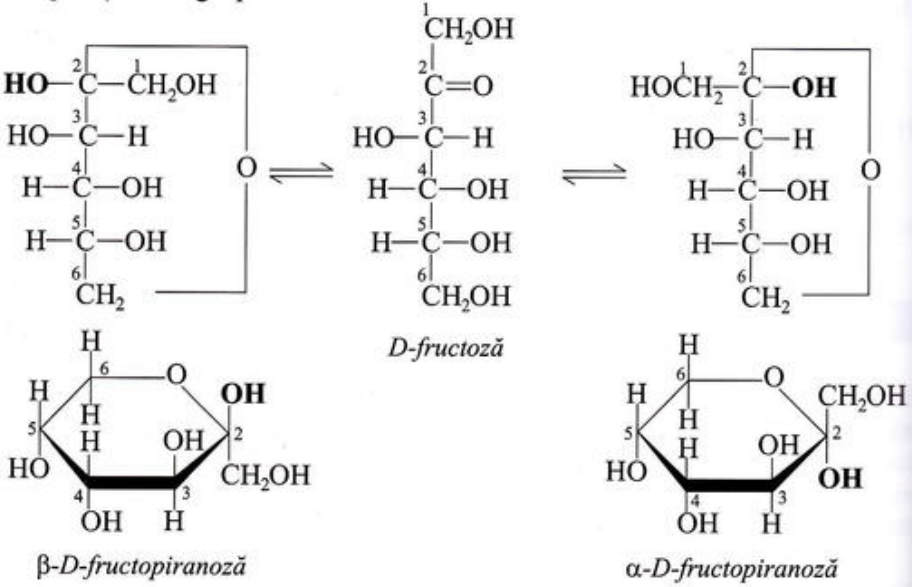
Inițial, soluția de α-glucoză are rotația specifică +112°, iar soluția de β-glucoză +19°. După atingerea echilibrului, rotația specifică a soluției este +52,5°.

În soluție apoasă, anomerii α și β se transformă ușor unul în celălalt prin intermediul formei aciclice, cu stabilirea unui echilibru. De exemplu, soluția obținută prin dizolvarea în apă a α-D-glucopiranozei sau a β-D-glucopiranozei are, după stabilirea echilibrului, următoarea compoziție: 36% anomer α și 64% anomer β. Concentrația formei aciclice este extrem de mică.

Acest fenomen este însoțit de modificarea puterii rotatorii a soluției și se numește **mutarotație**.

Fructoza liberă are ciclu piranozic, obținut prin adiția hidroxilului din poziția 6 la grupa carbonil.

Produse ce conțin glucoză și fructoză

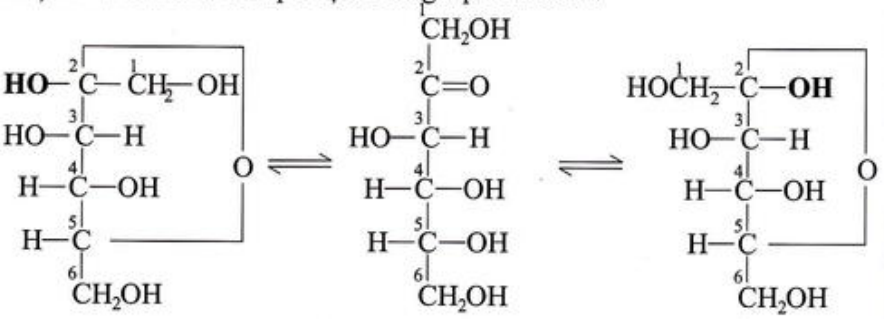


D-fructoză

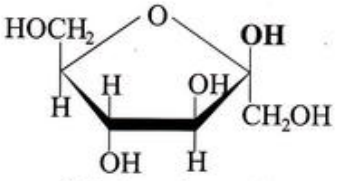
β-D-fructopiranoză

α-D-fructopiranoză

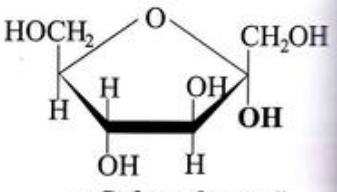
Fructoza din di- sau polizaharide are ciclu furanozic rezultat prin adiția hidroxilului din poziția 5 la grupa carbonil.



D-fructoză



β-D-fructofuranoză



α-D-fructofuranoză

Proprietăți fizice

Monozaharidele sunt substanțe solide, cristalizate, incolore, care la încălzire avansată se descompun în carbon și apă.

Punctul de topire al α-glucozei este de +146°C, iar al β-glucozei de +150°C. Sunt solubile în apă, puțin solubile în alcool și greu solubile în solvenți organici.

Au gust dulce, proprietate care se intensifică cu creșterea numărului de grupe hidroxil din moleculă. Glucoza are 75% din puterea de îndulcire a fructozei care este considerată ca unitate.

Info plus...

Anomerul α al D-glucozei se obține prin cristalizare din apă, iar anomerul β prin cristalizare din acid acetic.

• *Tăiați cuvintele nepotrivite astfel încât afirmația de mai jos să fie adevărată.*

Prin intermediul grupelor hidroxil, se pot realiza legături covalente/ionice/de hidrogen între moleculele monozaharidelor sau între moleculele monozaharidelor și moleculele apei/solvenților organici nepolari/alcoolului, la dizolvarea lor în acești solvenți.

• *Efectuați experimentul A din fișa de laborator 5.3.2. de la pag.165.*

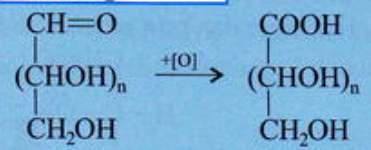
Proprietăți chimice

Având în moleculă mai multe grupe hidroxil și o grupă carbonil, în forma aciclică, monozaharidele vor da unele din reacțiile specifice acestor grupe funcționale. Deși forma ciclică se află în concentrație foarte mică în soluția unei monozaharide, consumarea ei în reacție determină deplasarea echilibrului în sensul formării ei și reacția poate continua.

Cele mai importante proprietăți chimice ale monozaharidelor sunt comentate și exemplificate în continuare.

1. Reacția de oxidare blândă a aldozelor

Schema generală:



aldoză — *acid aldonic*

Condiții:

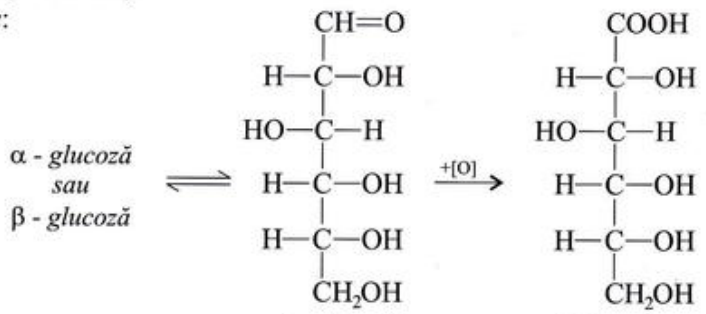
• apă de brom sau apă de clor, reactiv Tollens, reactiv Fehling.

Știați că...

Reacția de reducere a reactivului Tollens cu glucoză a fost utilizată mult timp pentru obținerea oglinzilor.

În molecula unei aldoze, forma aciclică, se află o grupă aldehidă (—CH=O) care este sensibilă față de agenții oxidanți, trecând ușor în grupa carboxil (—COOH).

Exemplu:



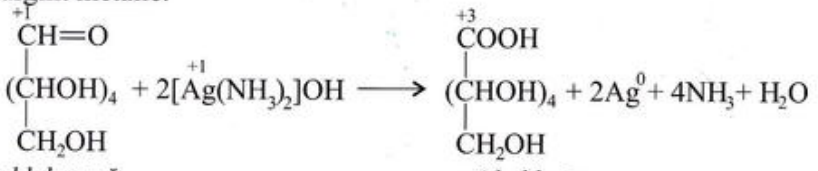
D - glucoză — *acid D - gluconic*

Aldozele sunt sensibile față de reactivii Tollens și Fehling.

Reactivul Tollens este soluția de hidroxid de diaminoargint (I) ($[Ag(NH_3)_2]OH$) și conține ionul complex $[Ag(NH_3)_2]^+$, pe care aldozele îl reduc la argint metalic.

$C^{+1} \xrightarrow{-2e^-} C^{+3}$ oxidare

$Ag^{+1} \xrightarrow{+1e^-} Ag^0$ reducere | 2

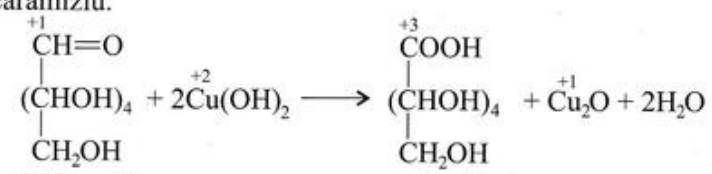


aldohexoză — *acid aldonic*

Reactivul Fehling este soluția bazică în care se află ionul Cu^{2+} complexat cu ionul tartrat. Aldozele reduc ionul Cu^{2+} la oxid de cupru (I) (Cu_2O), precipitat roșu - cărămiziu.

$C^{+1} \xrightarrow{-2e^-} C^{+3}$ oxidare

$Cu^{+2} \xrightarrow{+1e^-} Cu^{+1}$ reducere | 2



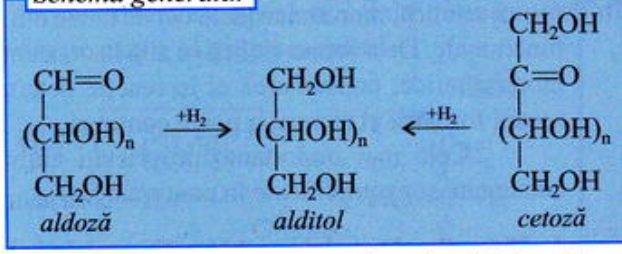
aldohexoză — *acid aldonic*

Aceste reacții sunt utilizate la identificarea aldozelor. Reacția dintre glucoză și reactivul Tollens se folosește la obținerea oglinzilor.

Efectuați experimentele B și C din fișa de laborator 5.3.2. de la pagina 165.

2. Reacția de reducere

Schema generală:

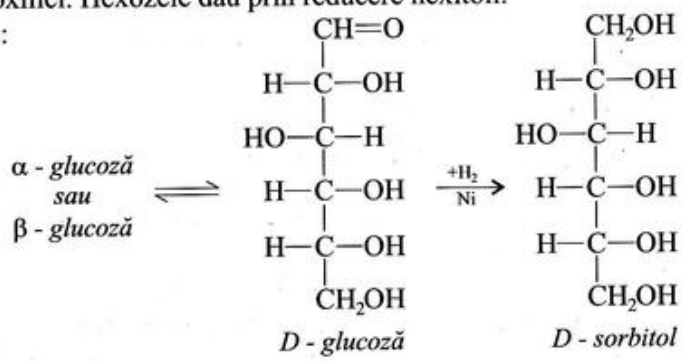


Condiții:

- H_2, catalizator Ni;
- amalgam de Na și acid.

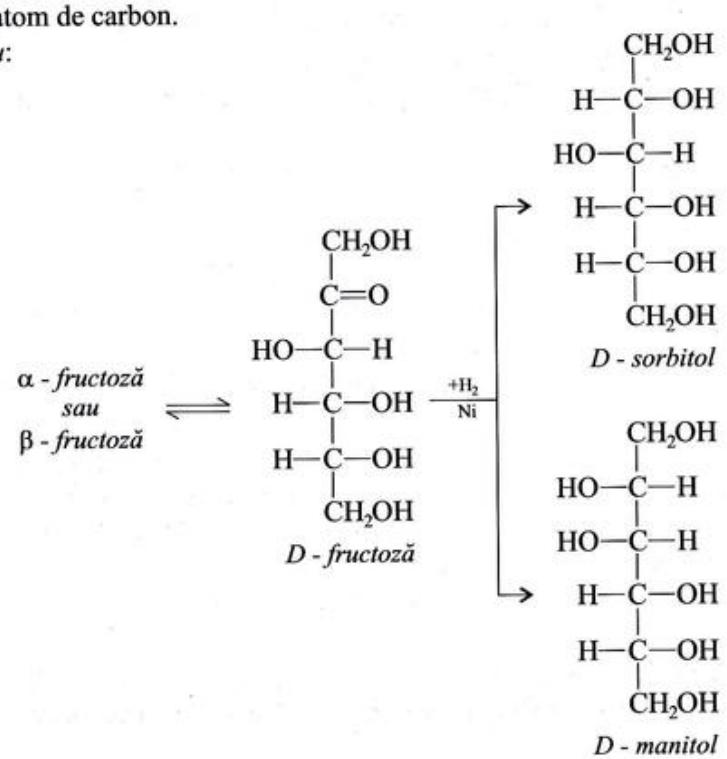
Prin reducerea grupei carbonil din aldoze sau cetoze, cu hidrogen molecular în prezență de nichel sau cu amalgam de sodiu și acid, se obțin alcooli polihidroxilici. Hexozele dau prin reducere hexitoli.

Exemplu:



Prin reducerea cetozelor, atomul de carbon din grupa carbonil devine asimetric și se obțin doi alditoli izomeri care diferă între ei prin configurația acestui atom de carbon.

Exemplu:



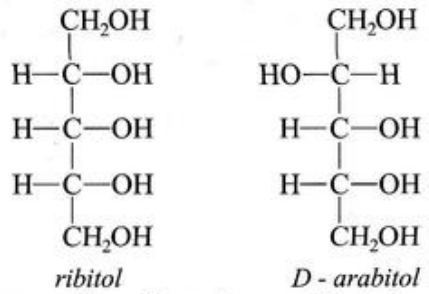
Știați că...

- D-sorbitolul apare în multe fructe, cel mai abundent în sorbul de munte, Sorbus aucuparia. Se obține industrial prin hidrogenarea glucozei și reprezintă materia primă pentru sinteza vitaminei C.

Preparate farmaceutice ce conțin vitamina C

- D-manitolul este mult răspândit în natură. Unele alge marine brune conțin, în timpul verii, până la 37% din masa uscată, D-manitol. Este utilizat la obținerea rășinilor de tip gliptal și a uleiurilor sicative sintetice.

Scrieţi formula de proiecţie a cetozei care formează prin reducere pentitolii cu structurile alăturate. Comentaţi activitatea optică a acestori doi pentitoli.



ribitol *D - arabitol*

Utilizări

Glucoza şi fructoza se găsesc libere în sucul fructelor dulci şi în mierea de albine şi intră în compoziţia unor di-, tri- şi polizaharide.

Prin fermentaţie alcoolică, glucoza se transformă în alcool etilic folosit la prepararea băuturilor alcoolice.

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{din drojdia de bere}]{\text{enzime}} 2CH_3{-}CH_2{-}OH + 2CO_2$$

glucoză *etanol*

Glucoza se foloseşte în medicină pentru hrănirea artificială a unor bolnavi, în alimentaţie ca înlocuitor al zahărului şi la fabricarea oglinzilor.

Aplicaţii

1. Indicaţi care dintre afirmaţiile următoare sunt adevărate şi care sunt false completând cu litera A sau F spaţiul liber din faţa enunţului.

..... a) Grupa carbonil este de tip aldehidă în aldoze şi de tip cetonă în cetoze.

..... b) Glucoza este o cetoză, iar fructoza este o aldoză.

..... c) Aldozele şi cetozele care au acelaşi număr de atomi de carbon în catenă au aceeaşi formulă moleculară.

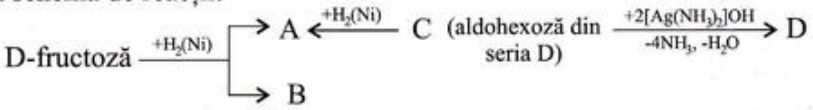
..... *d) Formulei moleculare $C_6H_{12}O_6$ îi corespund 24 de stereoizomeri cu catenă aciclică.

..... e) Stereoizomerii α-D-fructofuranoză şi β-D-fructofuranoză nu pot fi transformaţi unul în celălalt decât în urma unor reacţii chimice complexe.

..... *f) Toate aldozele şi cetozele cu aceeaşi catenă de atomi de carbon dau prin hidrogenare acelaşi poliol.

..... g) Aldozele reduc reactivii Tollens şi Fehling.

***2.** Se consideră schema de reacţii.



Identificaţi compuşii organici din schemă şi scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice.

3. O soluţie de glucoză cu masa de 240g este tratată la cald cu reactivul Tollens, când se depun 43,2g Ag. O altă probă de soluţie de glucoză identică cu prima este supusă fermentaţiei alcoolice. Considerând că reacţiile au fost totale şi că oxidarea are loc fără degradarea moleculei de glucoză, determinaţi:

a) concentraţia procentuală a soluţiei de glucoză;

b) concentraţia procentuală a soluţiei de alcool.

4. O soluţie de glucoză cu masa de 180 kg şi concentraţia de 30% este supusă fermentaţiei alcoolice când se captează 3,939 m^3 de CO_2, măsuraţi la 27°C şi 3 atm. Determinaţi randamentul fermentaţiei alcoolice.

*5. O soluție apoasă de glucoză și fructoză cu masa de 270 g consumă pentru hidrogenarea totală 6,72 L (c.n.) de H_2. O altă probă din aceeași soluție, cu masa de 27g, depune prin tratare cu reactiv Fehling 2,88 g de precipitat roșu. Considerând că reacția de oxidare decurge fără degradarea moleculelor de zaharide, să se determine compoziția soluției inițiale exprimată în procente de masă și în procente molare.

6. 200 mL soluție de glucoză se tratează cu reactivul Tollens în exces. Se observă apariția oglinzii de argint. După îndepărtarea soluției, aceasta se "dizolvă" în acid azotic. Ionii Ag^+ se precipită cu 200 mL de soluție de acid clorhidric 2M. Concentrația molară a soluției de glucoză este:

A) 1M; B) 0,25M; C) 10^{-2}M; D) 2M.

7. Se supune fermentației alcoolice 1080 kg de glucoză. Volumul soluției de hidroxid de calciu, de concentrație 1M, care absoarbe tot dioxidul de carbon rezultat, este:

A) 12 m^3; B) 5 m^3; C) 8 m^3; D) 16 m^3.

*8. Hidroxilul glicozidic din molecula unei monozaharide trece în eter în reacție cu metanolul și în prezența acidului clorhidric, condiții în care celelalte grupe hidroxil, mai puțin reactive, nu reacționează. Acestea trec în eteri în reacție cu iodura de metil și în prezența oxidului de argint. Folosind aceste informații scrieți ecuațiile următoarelor reacții chimice:

$$\alpha\text{-D-glucopiranoză} \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3OH(HCl)} a \xrightarrow[-4HI]{+4CH_3I(Ag_2O)} b$$

*9. Despre un amestec echimolecular de glucoză și fructoză cu masa de 360 g, sunt adevărate afirmațiile:

A) la reducerea amestecului se consumă 2 moli de H_2;
B) la reducerea amestecului se consumă 1 mol de H_2;
C) la oxidarea amestecului cu reactiv Tollens se depun 432 g de Ag;
D) la oxidarea amestecului cu reactiv Fehling se depun 144 g de Cu_2O.

10. Poziția din β-D-fructopiranoză, care nu poate fi acilată cu clorură de acetil, este:

A) 4; B) 2; C) 3; D) 6.

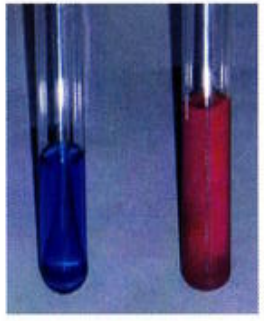
*11. Scrieți în spațiul liber din stânga numerele de ordine ale caracteristicilor din coloana A litera care corespunde monozaharidelor care prezintă aceste caracteristici, din coloana B. Consultați schema 5.3.1.

A	B
..... 1) aldoze din seria D care formează prin reducere hexitoli fără activitate optică;	a) D-manoză
..... 2) aldohexoză din seria D care diferă de D-glucoză prin configurația atomului de carbon din poziția 2;	b) D-sorboză și L-sorboză
..... 3) cetohexoze enantiomere.	c) D-aloză și D-galactoză

Fișa de laborator 5.3.2.

Citiți cu atenție modul de lucru. Efectuați experimentele. Scrieți ecuațiile reacțiilor. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate.

Citiți cu atenție modul de lucru. Efectuați experimentele. Scrieți ecuațiile reacțiilor. Completați spațiile libere din rubrica 5. Notați și alte aspecte observate.

Experimentul	Reactivi și ustensile	Modul de lucru	Ecuația reacției chimice	Observații și concluzii
1	2	3	4	5
A. Solubilitatea în apă și alcool	- glucoză solidă - apă distilată - alcool etilic - eprubete	În două eprubete, introduceți câte un gram de glucoză. În prima adăugați 3-4 mL de apă distilată, iar în cealaltă eprubetă 3-4 mL de alcool etilic. Agitați eprubetele și observați fenomenele ce au loc.		Monozaharidele sunt solubile în ..... și puțin ..... în alcool.
B. Oxidarea cu reactivul Tollens	- soluție de glucoză 20% - reactiv Tollens - baie de apă - cleşte - eprubetă	Într-o eprubetă, amestecați 3 mL de soluție de glucoză 20% cu 3 mL reactiv Tollens și încălziți pe baia de apă 2-3 minute. Observați depunerea de pe pereții eprubetei.		Aldozele reduc reactivul Tollens la ..... metalic care se depune pe peretele vasului formând oglinda de argint.
C. Oxidarea glucozei cu reactivul Fehling 	- soluție de glucoză 20% - reactiv Fehling - cleşte de lemn - eprubete	Într-o eprubetă, introduceți 2-3 mL de reactiv Fehling și încălziți până la fierbere. Continuați fierberea și picurați în eprubetă soluție de glucoză 20-25% până la dispariția completă a colorației albastre. Observați culoarea precipitatului obținut.		Aldozele reduc reactivul Fehling la Cu_2O, precipitat .....

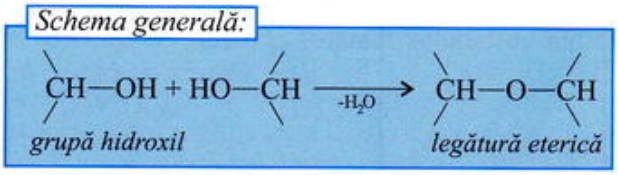
5.4. Produşi de condensare ai monozaharidelor

Un proces biochimic important în lumea vie este condensarea monozaharidelor cu obţinere de oligozaharide sau polizaharide.

Procesul este complex, dar, simplificând, se poate considera că are loc cu eliminare de apă între gupele hidroxil (—OH) din două sau mai multe molecule de monozaharide.

Glucoză şi zaharoză

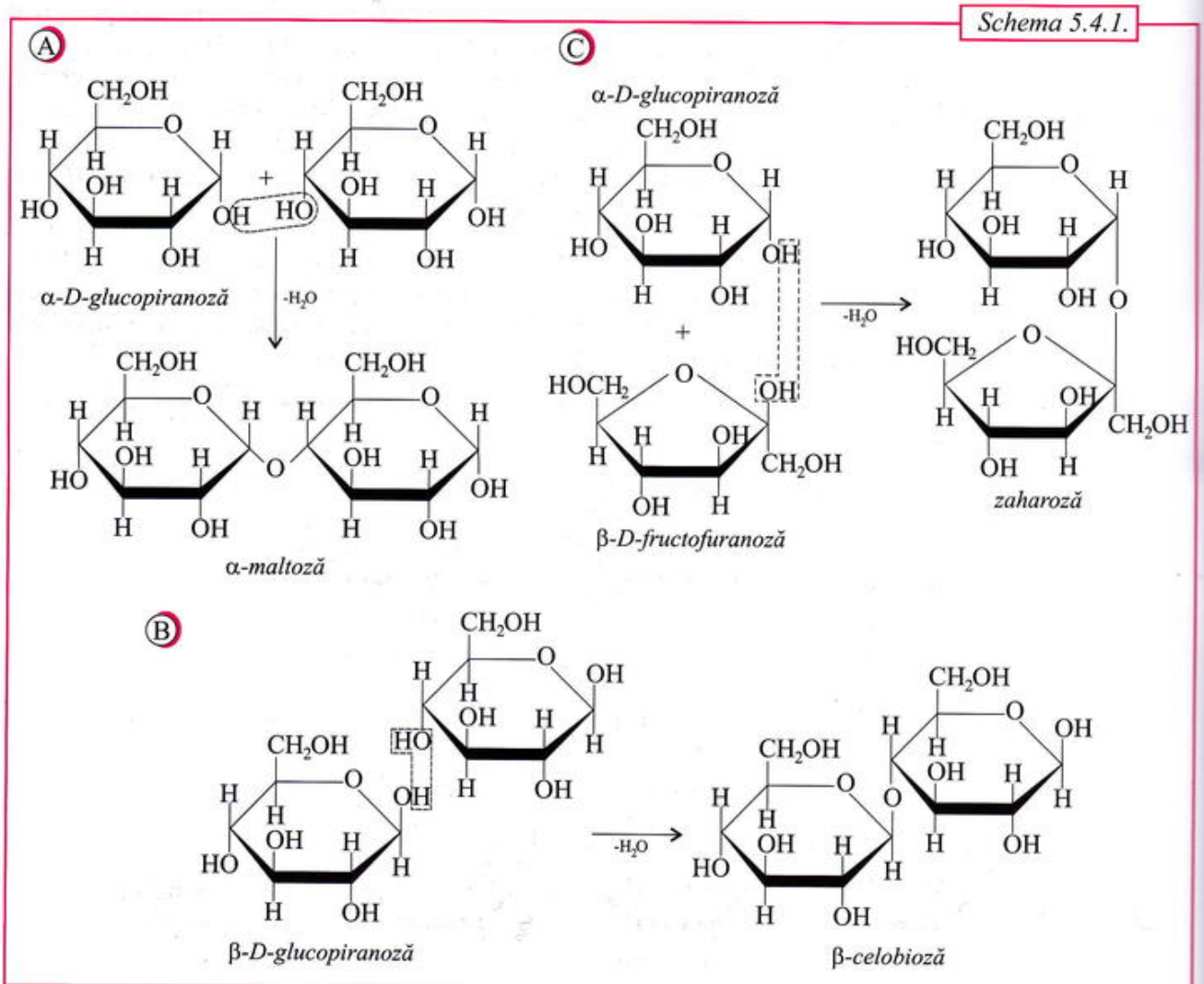
Schema generală:



❍ De exemplu, obţinerea unei **dizaharide** are loc cu eliminarea unei molecule de apă între două molecule de monozaharide identice sau diferite. Eliminarea se poate face în două moduri.

Analizaţi structurile monozaharidelor şi ale dizaharidelor din cele trei exemple prezentate în schema 5.4.1. şi indicaţi poziţia grupelor hidroxil între care se elimină apă. Apreciaţi caracterul reducător al celor trei dizaharide.

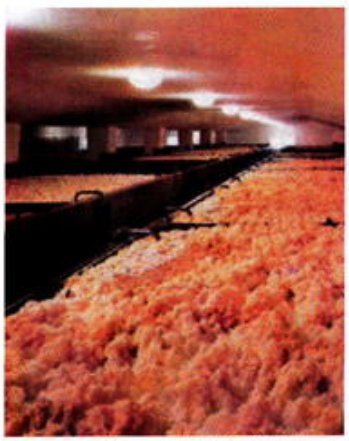
Schema 5.4.1.



Info plus...

Maltoza se găseşte în natură în cantităţi mici mai în toate plantele, iar în cantităţi mai mari în cerealele germinate, de exemplu în orzul încolţit. Este denumită zahăr de malţ de la extractul apos al orzului încolţit, numit malţ.

Maltoza se obţine industrial prin hidroliza enzimatică a amidonului şi este un intermediar în fabricarea berii şi a alcoolului etilic.



Imagine dintr-o fabrică de bere

Dacă eliminarea apei se realizează între hidroxilul glicozidic de la o moleculă de monozaharidă şi o grupă hidroxil, de obicei din poziţia 4, de la cealaltă moleculă de monozaharidă, legătura eterică (C—O—C) se numeşte legătură monocarbonilică (exemplele A şi B). Dacă hidroxilul glicozidic care participă la condensare provine dintr-un anomer α, legătura eterică se mai numeşte şi α-glicozidică. Prin urmare, cele două unităţi de glucoză din molecula maltozei sunt unite printr-o legătură monocarbonilică α-glicozidică.

Dacă hidroxilul glicozidic care participă la condensare provine dintr-un anomer β, legătura eterică este β-glicozidică. În celobioză, legătura eterică este monocarbonilică β-glicozidică.

Dacă eliminarea apei are loc între grupele hidroxil glicozidice ale celor două monozaharide, legătura eterică (C—O—C) formată se numeşte legătură dicarbonilică (cazul B). În molecula zaharozei, unitatea de glucoză şi unitatea de fructoză sunt unite printr-o legătură dicarbonilică α-glicozidică din partea glucozei şi β-glicozidică din partea fructozei.

Proprietăţile dizaharidelor sunt determinate de natura legăturii eterice.

Dizaharidele cu legătură monocarbonilică, având un hidroxil glicozidic liber, pot trece în forma carbonilică şi pot da reacţiile specifice acesteia. Aceste dizaharide există sub forma a doi anomeri α şi β şi prezintă mutarotaţie, se oxidează şi reduc reactivii Tollens şi Fehling.

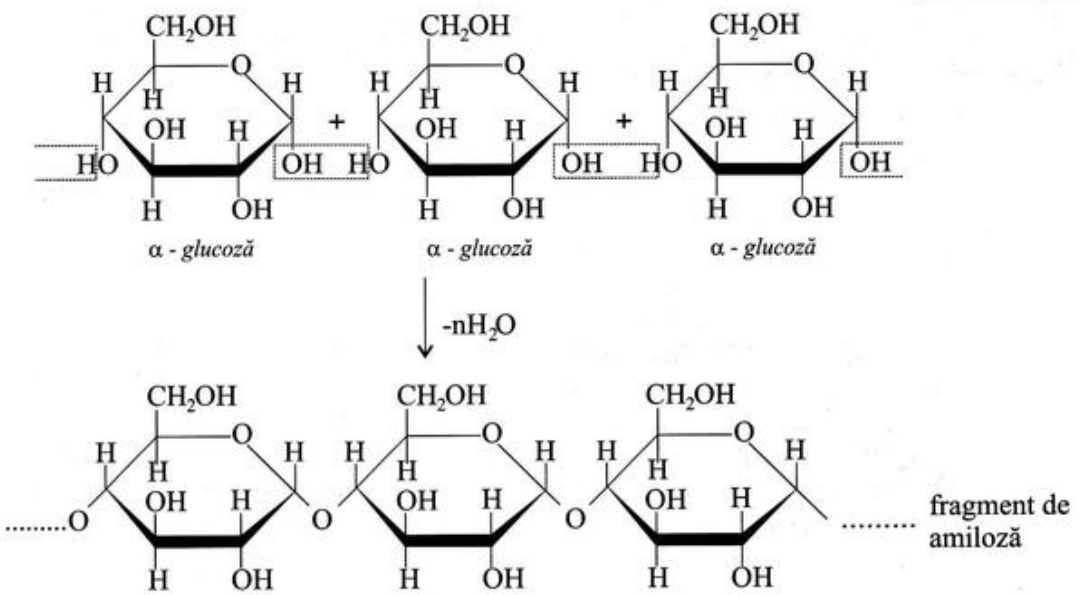
Astfel de dizaharide se numesc reducătoare. Prin urmare, maltoza este o dizaharidă reducătoare.

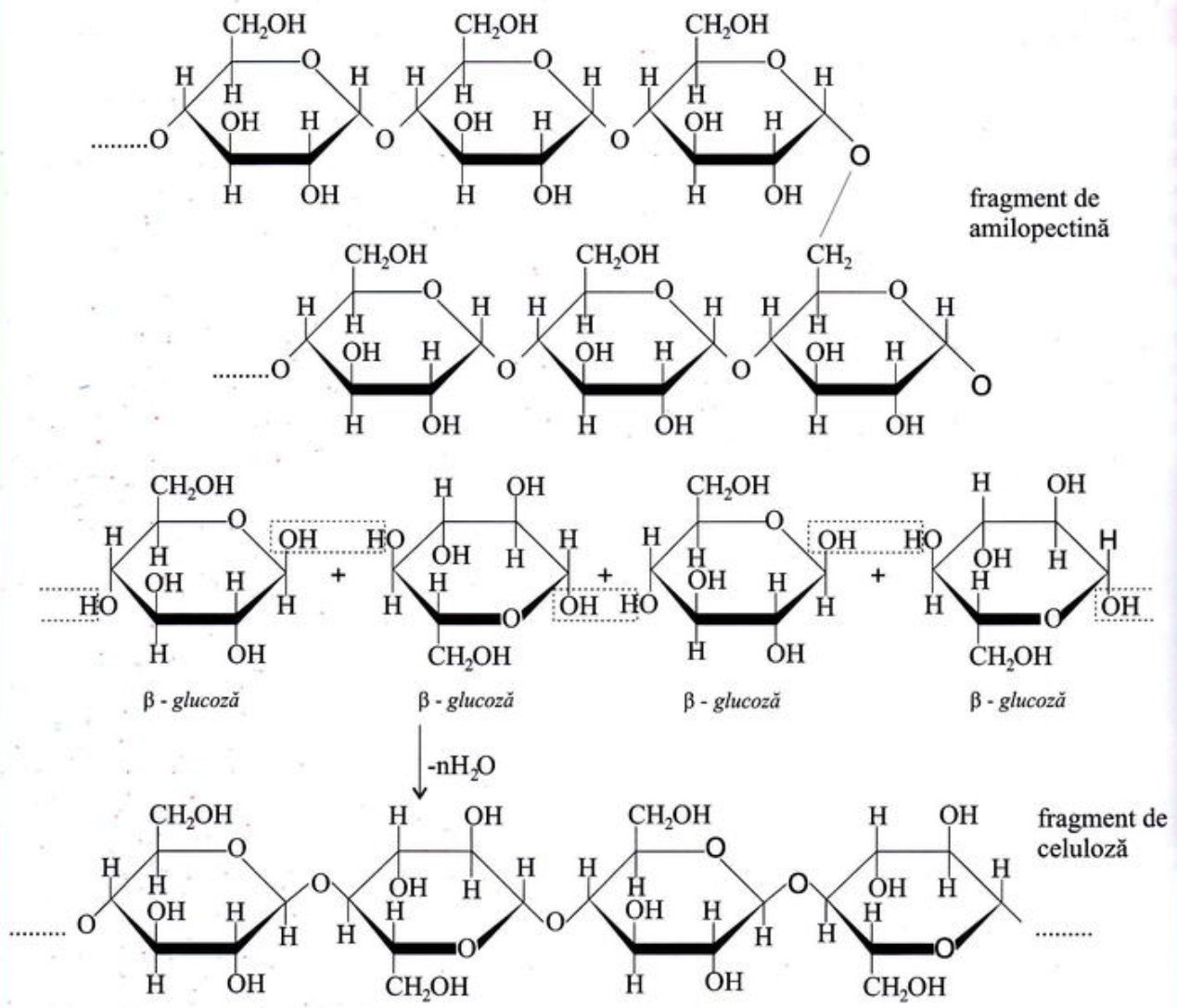
Dizaharidele cu legătură dicarbonilică, neavând hidroxilul glicozidic liber, nu mai pot trece în forma carbonilică şi nu mai pot da reacţiile specifice acesteia: fenomenul de mutarotaţie, reducerea soluţiilor Tollens şi Fehling. Aceste dizaharide se numesc nereducătoare. Prin urmare, zaharoza este o dizaharidă nereducătoare.

❍ **Polizaharidele** sunt compuşi macromoleculari naturali obţinuţi prin policondensarea biochimică a unor monozaharide.

Analizaţi structura polizaharidelor prezentate în schema 5.4.2. Identificaţi poziţia grupelor hidroxil care participă la condensare şi natura legăturii eterice formate. Completaţi spaţiile libere din afirmaţiile de mai jos astfel încât acestea să fie corecte.

Schema 5.4.2.





a) Macromoleculele de amiloză şi amilopectină sunt formate din unităţi de .....

b) Legăturile eterice sunt monocarbonilice α-glicozidice în ....

c) Macromoleculele de celuloză sunt alcătuite din resturi de .... unite prin legături .....

d) În amiloză şi celuloză, participă la condensare grupa hidroxil neglicozidică din poziţia .....

e) În amilopectică, condensarea a avut loc prin eliminarea apei între grupele hidroxil glicozidice şi grupele hidroxil din poziţiile ..... sau .....

Modelul macromoleculei de amiloză

Proprietăţile polizaharidelor sunt puternic influenţate de structura macromoleculei.

În **amiloză**, resturile de α-D-glucopiranoză sunt unite în poziţiile 1-4 prin legături monocarbonilice α-glicozidice. De aceea, macromoleculele de amiloză nu sunt ramificate. Între covalenţele C—O din puntea eterică este un unghi de 111°. În amiloză, toate punţile eterice au aceeaşi orientare, atomii de oxigen aflându-se de aceeaşi parte a axei macromoleculei. Din această cauză, macromoleculele de amiloză sunt răsucite în spirală. În canalul din interiorul spiralei pot fi absorbite moleculele de iod, situaţie în care apare o colorație albastră persistentă.

Structura mai simplă a macromoleculelor de amiloză facilitează accesul moleculelor de apă în jurul acestor molecule şi, în consecinţă, amiloza este solubilă în apă caldă.

Macromoleculele **amilopectinei** au structură ramificată şi sunt alcătuite din resturi de α-D-glucopiranoză legate în poziţiile 1-4 şi din loc în loc în poziţiile 1-6 prin legături monocarbonilici α-glucozidice. Şi macromoleculele de amilopectină sunt răsucite în spirală. Forma mai complicată a macromoleculelor de amilopectină face mai dificil accesul moleculelor de iod în canalele spiralelor. În prezenţa iodului, amilopectina se colorează slab purpuriu. Amilopectina nu este solubilă în apă caldă.

Amiloza şi amilopectina sunt cele două polizaharide componente ale amidonului. În plante, amidonul se găseşte sub formă de granule, a căror formă şi mărime este caracteristică fiecărei specii vegetale.

Amiloza reprezintă 10-20% din masa amidonului şi constituie, în mare parte, miezul granulei de amidon. Are formula generală $H(C_6H_{10}O_5)_nOH$ sau mai simplu $—(C_6H_{10}O_5)_n—$, în care n = 300 - 1200, în funcţie de specia vegetală în care se găseşte.

Amilopectina reprezintă 80-90% din masa amidonului şi constituie învelişul granulelor de amidon. Ca şi amiloza, are formula generală $—(C_6H_{10}O_5)_n—$, dar n variază între 6.000 şi 36.000.

Amidonul este polizaharida de rezervă a plantelor.

Macromoleculele de **celuloză** sunt formate din resturi de β-D-glucopiranoză.

În celuloză, atomii de oxigen din punţile eterice sunt orientaţi alternativ de o parte şi de alta a axei macromoleculei şi, de aceea, aceste macromolecule au o orientare liniară. Structura filiformă a macromoleculelor de celuloză permite orientarea lor paralelă şi realizarea unui număr mare de legături de hidrogen între grupele hidroxil din macromoleculele învecinate. În felul acesta, macromoleculele sunt foarte strâns împachetate, iar firul de celuloză este rezistent. Moleculele de apă nu pot pătrunde printre macromoleculele de celuloză şi aceasta nu este solubilă în apă.

Celuloză are formula generală $—(C_6H_{10}O_5)_n—$, unde n variază între 300 şi 3400, în funcţie de specia vegetală din care provine. Celuloza formează părţile de susţinere ale plantelor împreună cu lignina şi alte substanţe necelulozice şi conferă plantelor rezistenţă mecanică şi elasticitate.

❍ Un proces invers condensării biochimice a monozaharidelor este **hidroliza oligozaharidelor şi a polizaharidelor**.

Hidroliza în mediu acid este, de regulă, o hidroliză totală şi conduce la monozaharidele constituente.

Exemplu:

$$\underset{\textit{maltoză}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{(H^+)} \underset{\textit{D-glucoză}}{2C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\textit{amidon}}{H(C_6H_{10}O_5)_nOH} + (n-1)H_2O \xrightarrow{(H^+)} \underset{\textit{D-glucoză}}{nC_6H_{12}O_6} \quad \text{sau} \quad \underset{\textit{amidon}}{—(C_6H_{10}O_5)_n—} + nH_2O \xrightarrow{(H^+)} \underset{\textit{D-glucoză}}{nC_6H_{12}O_6}$$

În mediu viu, reacţiile de hidroliză sunt catalizate de enzime specifice. Legăturile eterice α-glicozidice sunt hidrolizate de α-glicozidaze. De exemplu, maltaza din drojdia de bere este o α-glicozidază şi catalizează reacţia de hidroliză a maltozei.

Legăturile eterice β-glicozidice sunt hidrolizate de β-glicozidaze. Emulsina, enzimă care catalizează reacţia de hidroliză a celobiozei, este o β-glicozidază.

Info plus...

În amilopectină, ramificaţiile se găsesc la intervale de circa 25 de unităţi de glucoză şi fiecare ramificaţie este formată din 16 - 26 unităţi de glucoză în funcţie de specia vegetală. Catenele laterale se pot ramifica la rândul lor.

Modelul macromoleculei de amilopectină

Paiele de grâu conţin celuloză

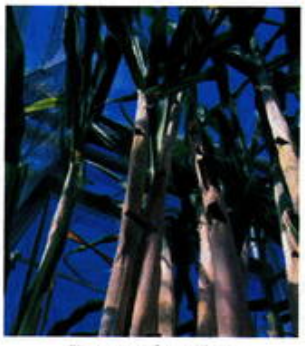
După natura enzimelor care întervin în hidroliza unor zaharide se poate identifica configurația hidroxilului glicozidic.

Analizați structura zaharozei din schema 5.4.1. și explicați de ce zaharoza este hidrolizată și de maltaza (o α-glicozidază) și de invertază (o β-glicozidază).

În procesul de digestie, amidonul este hidrolizat treptat până la D-glucoză. În cavitatea bucală, sub influența amilazei salivare, enzimă secretată de glandele salivare, amidonul este scindat în dextrine și eventual în maltoză. Dextrinele sunt oligozaharide superioare.

Acțiunea acestei enzime continuă și în stomac până când aciditatea sucului gastric o face inactivă. În intenstin, intervine amilaza pancreatică ce hidrolizează amidonul la maltoză, cu formare intermediară de dextrine. În final, maltoza este scindată în D-glucoză sub acțiunea α-glicozidazei intestinale. Glucoza este absorbită la nivelul intestinului subțire și constituie principala sursă energetică a organismului. Excesul de glucoză este transformat în glicogen depozitat la nivelul ficatului și în cantități mai mici în mușchi. Glicogenul este polizaharida de rezervă pentru om și animale și are structură asemănătoare amilopectinei. Are macromolecule mai mici și mai ramificate decât amilopectina.

Utilizări



Trestie de zahăr

❍ Zaharoză

Zaharoza sau zahărul este dizaharida cea mai răspândită în natură. Industrial, zahărul se extrage din trestia de zahăr și din sfecla de zahăr.

Prin hidroliza acidă sau enzimatică a zaharozei se obține un amestec echimolecular de D-glucoză și D-fructoză. Zaharoza este dextrogiră ($[\alpha]_D$=+66,5°), iar soluția rezultată prin hidroliză, care este formată din D-glucoză slab dextrogiră și de D-fructoză puternic levogiră, este levogiră ($[\alpha]_D$=-22°). De aceea, amestecul de glucoză și fructoză rezultat din hidroliza zahărului se numește zahăr invertit și constituie mierea artificială.

Zahărul se folosește în alimentație și în industria alimentară și are un important aport energetic. Un gram de zahăr eliberează prin oxidare biochimică 4,2 kcal sau 17,55 kj.

Instalație pentru uscarea amidonului

❍ Amidon

Sub formă de cocă fiartă sau coaptă, amidonul constituie hrana de bază a omului. Cantități mai mari de amidon se găsesc în boabele de orez (62-82%), de porumb (65-72%), de grâu (57-75%) și în tuberculii de cartofi (14-20%).

Prin întreruperea hidrolizei acide sau enzimatice a amidonului, se obține un sirop alcătuit din dextrine, maltoză și glucoză. Acest amestec este numit melasă amidonată sau sirop de porumb și se folosește la îndulcirea produselor de cofetărie.

Amidonul din unele cereale este utilizat ca materie primă în industria berii și a băuturilor alcoolice. Alcoolul etilic se obține din amidon conform schemei:

$$-(C_6H_{10}O_5)_n- \xrightarrow[\text{(orz încolțit)}]{\text{enzime din malț}} \underset{\text{maltoză}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow{\text{enzime din drojdia de bere}} \underset{\text{glucoză}}{2C_6H_{12}O_6}$$
amidon

$$\underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{enzime din drojdia de bere}} \underset{\text{etanol}}{2CH_3-CH_2-OH} + 2CO_2$$

Prin distilarea amestecului de reacție se obține spirtul alb.

Amidonul se mai utilizează în industria textilă ca apret, în industria farmaceutică ca absorbant și la prepararea unor pulberi etc.

Făină de tapioca

❍ Celuloză

Organismul uman nu are enzimele necesare hidrolizării celulozei și de aceea celuloza nu este o substanță nutritivă pentru om. Celuloza are, însă, multe

Ştiaţi că...

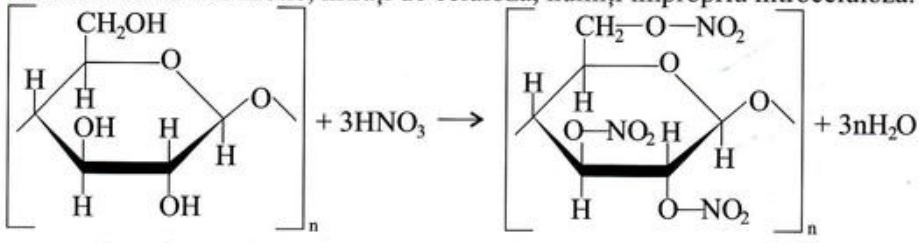
Enzima care hidrolizează celuloza (celulaza) nu se găseşte în tubul digestiv al animalelor superioare. De aceea, aceste animale nu pot utiliza celuloza pentru hrana lor. Melcii, omizile, viermii şi multe microorganisme secretă celulază şi enzime care hidrolizează celobioza, ceea ce permite acestor vieţuitoare să se hrănească cu celuloză. În felul acesta cantităţi mari de celuloză din plantele moarte sunt transformate de bacterii în materiale nutritive pentru sol şi în dioxid de carbon, în procesele de putrezire, asigurând echilibrul ecologic.

Produse obţinute din nitroceluloză

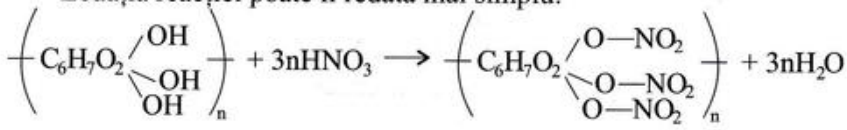
utilizări. Cea mai mare cantitate de celuloză este utilizată la obţinerea fibrelor textile şi hârtiei.

Grupele hidroxil din celuloză sunt implicate în legături de hidrogen şi de aceea sunt mai puţin reactive. Totuşi, celuloza formează esteri ai acizilor anorganici şi organici cu utilizări importante.

• Prin tratarea celulozei cu acid azotic şi acid sulfuric, se obţin esteri ai celulozei cu acidul azotic, nitraţi de celuloză, numiţi impropriu nitroceluloză.



Ecuaţia reacţiei poate fi redată mai simplu:



sau

$$-OH + HNO_3 \longrightarrow -O-NO_2 + H_2O$$

În fiecare unitate de glucoză din celuloză, pot fi esterificate una, două sau trei grupe hidroxil. În funcţie de gradul de esterificare, produşii obţinuţi au diferite utilizări. Fulmicotonul (nitrat de celuloză ce conţine circa 12% azot) este folosit la obţinerea pulberii fără fum în industria explozivilor, iar colodiul (nitrat de celuloză cu circa 10% azot) este utilizat la obţinerea celuloidului.

Celuloidul este o masă transparentă obţinută din colodiu şi camfor şi a fost utilizat ca suport pentru filmele fotografice şi cinematografice. Pentru că era uşor inflamabil, celuloidul a fost înlocuit cu acetat de celuloză, mai puţin inflamabil.

Nitraţii de celuloză cu un conţinut scăzut de azot sunt utilizaţi la fabricarea nitrolacurilor şi nitroemailurilor (lacuri de acoperire cu uscare rapidă şi luciu puternic).

• Prin tratarea celulozei cu un amestec de anhidridă acetică şi acid acetic în prezenţa acidului sulfuric sau cu clorură de acetil, grupele hidroxil se esterifică şi se obţin acetaţii de celuloză.

$$-OH + (CH_3-CO)_2O \longrightarrow -O-CO-CH_3 + CH_3-COOH$$

$$-OH + CH_3-COCl \longrightarrow -O-CO-CH_3 + HCl$$

Acetaţii de celuloză sunt utilizaţi la fabricarea mătăsii acetat, a filmelor cinematografice şi a unor materiale plastice asemănătoare celuloidului, numite celon.

Acetaţii de celuloză se dizolvă în acetonă. Această soluţie este supusă filării la cald, când acetona se evaporă şi se recuperează, iar firul de acetat de celuloză coagulează şi se întăreşte. Ţesăturile de mătase acetat sunt mai rezistente, dar mai puţin hidroscopice decât cele din vâscoză.

Aplicaţii

1. Alegeţi variantele pentru care afirmaţiile de mai jos sunt adevărate. Tăiaţi cuvintele nepotrivite.

a) O legătură monocarbonilică se formează prin eliminare de apă între o grupă hidroxil glicozidică dintr-o moleculă şi o altă grupă hidroxil glicozidică/de obicei, din poziţia 4 din altă moleculă.

b) În dizaharidele nereducătoare cele două grupe hidroxil glicozidice sunt libere/implicate în formarea legăturii eterice.

c) Dizaharidele reducătoare există/nu există sub forma a doi anomeri.

d) Zaharoza are o legătură monocarbonilică/dicarbonilică.

e) D-glucoza și D-fructoza din zaharoză au/nu au aceeași catenă heterociclică.

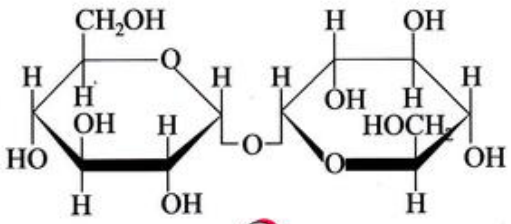
f) Zaharoza și maltoza sunt/nu sunt hidrolizate enzimatic în organismul uman.

g) Zaharoza și maltoza formează/nu formează prin hidroliză aceleași monozaharide.

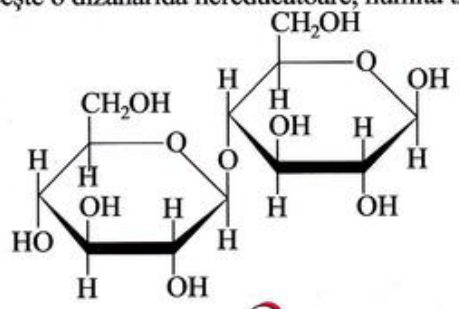
h) Legăturile eterice α-glicozidice și β-glicozidice sunt hidrolizate de aceeași enzimă/enzime diferite.

2. Celobioza se obține prin hidroliza celulozei catalizată de celulază și este o dizaharidă izomeră cu maltoza. Celobioza este hidrolizată de emulsină, o β-glicozidază care se găsește în sâmburii de migdale amare.

În ciuperci, în drojdii și în unele plante superioare se găsește o dizaharidă nereducătoare, numită trehaloză.



A



B

a) Identificați în structurile A și B de mai sus celobioza și trehaloza.

b) Scrieți ecuațiile reacțiilor de hidroliză acidă pentru cele două dizaharide și identificați monozaharida rezultată.

c) Arătați care dizaharidă prezintă anomeri și ce anomer apare în structura corespunzătoare de mai sus.

3. O probă cu masa de 200g dintr-o soluție de glucoză și zaharoză este tratată cu reactivul Fehling în exces. După filtrare și uscare precipitatul roșu format cântărește 2,88g. O altă probă identică cu prima este încălzită în prezența unui acid și apoi tratată cu reactivul Fehling în exces. Se formează 10,08 g de precipitat.

a) Determinați raportul molar glùcoză : zaharoză din soluția analizată.

b) Determinați concentrația procentuală de masă a soluției de glucoză și zaharoză.

4. O probă cu masa de 103,68g dintr-o soluție de maltoză și zaharoză este tratată cu reactivul Fehling în exces, când se separă 2,88g de precipitat. O altă probă identică cu prima este încălzită în prezența unui acid și apoi tratată cu reactivul Fehling în exces, când se formează 8,64g de precipitat.

a) Determinați raportul molar maltoză : zaharoză : apă din soluția inițială.

b) Determinați raportul molar glucoză : fructoză în soluția rezultată după hidroliza acidă.

5. O masă de 30g dintr-o soluție de zahăr invertit se tratează cu reactivul Fehling obținându-se 4,32g de precipitat roșu. Cantitatea de substanță organică din care se poate prepara 150g dintr-o astfel de soluție este:

A) 50g; B) 55,5g; C) 51,3g; D) 46g.

6. Un amestec de glucoză și maltoză, în raport molar 1 : 3, este dizolvat în apă. Soluția obținută este încălzită în prezența unui acid și apoi este supusă fermentației alcoolice. Se obțin 10,304 kg soluție alcoolică de concentrație 15%. Randamentul global al transformărilor este de 80%.

a) Calculați masa amestecului de glucoză și maltoză.

*b) Calculați volumul de hidrogen, măsurat la 37°C și 3,1 atm necesar reducerii glucozei din amestecul considerat.

7. Scrieți în spațiul liber cuvântul din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

a) Amidonul se formează, în urma procesului de fotosinteză din plante, în ..... (frunze, rădăcini).

b) Amiloza are structură ..... (liniară/ramificată).

c) Amilopectina este ..... (solubilă/insolubilă) în apă caldă.

d) Prin hidroliză acidă amidonul se transformă în ..... (dextrine/D-glucoză).

e) Celuloza este o polizaharidă naturală rezultată prin condensarea ..... (α-D-glucopiranozei/β-glucopiranozei).

f) În celuloză, legăturile eterice sunt ..... (monocarbonilice/dicarbonilice).

g) La realizarea punților eterice din celuloză sunt implicați hidroxilul glicozidic și hidroxilul din poziția ..... (4/6).

h) În firul de celuloză, macromoleculele sunt unite între ele prin ..... (punți eterice/legături de hidrogen).

i) Rezistența mecanică a firului de celuloză este mai mare dacă macromoleculele sunt mai ..... (mari/mici) și dacă numărul legăturilor de hidrogen intermoleculare este mai ..... (mic/mare).

j) Celuloza ..... (este/nu este) hidroscopică.

k) Mătasea acetat este formată din fire de ..... (celuloză/acetat de celuloză).

8. Se supun hidrolizei acide 324 g de amidon, iar produsul rezultat este supus fermentației alcoolice. Ce cantitate de alcool etilic și ce volum de dioxid de carbon, măsurat la 27°C și 3 atm, rezultă?

9. Spirtul alb este o soluție de etanol de concentrație 96% și se folosește la prepararea băuturilor tari. Se obține din cereale printr-un proces complex de fermentație și distilare. Determinați cantitatea de grâu consumată pentru obținerea a 500 kg de spirt alb, dacă randamentul întregului proces este de 70% iar conținutul în amidon al grâului este de 65%.

10. Polizaharida A este solubilă în apă caldă, formează prin hidroliză totală D-glucoză și are legături monocarbonilice α-glicozidice.

Alegeți variantele corecte dintre afirmațiile următoare, care se referă la polizaharida A.

a) Polizaharida A este:

A) amidonul; B) amiloza; C) amilopectina.

b) Unitățile de glucoză sunt condensate în pozițiile:

A) 1-4; B) 1-4 și 1-6; C) numai 1-6.

c) Polizaharida A are compoziția procentuală de masă:

A) 44,44% C, 6,17% H, 49,38% O;

B) 49,38% C, 6,17% H, 44,44% O;

C) 50% C, 10% H, 40% O.

d) Dacă masa moleculară este 81.000, gradul de policondensare este:

A) 10.000; B) 300; C) 500.

e) Cu iodul dă o colorație:

A) slab purpurie; B) albastră; C) nu se colorează.

11. Indicați cauza următoarelor proprietăți.

a) Macromoleculele de celuloză au o structură filiformă în timp ce macromoleculele amidonului sunt răsucite în spirală.

b) Mătasea acetat este mai puțin hidroscopică decât firul de bumbac.

c) Celuloza se îmbibă cu apă, dar nu se dizolvă în apă.

12. O probă de fulmicoton conține 11,996% N. Determinați:

a) raportul molar unități de glucoză diesterificate: unități de glucoză triesterificate din proba de fulmicoton;

b) masa de celuloză necesară obținerii a 1423,8 kg de fulmicoton;

c) masa soluției de HNO_3 de concentrație 63% necesară obținerii a 1423,8 kg de fulmicoton.

13. Calculați masa triacetatului de celuloză care se poate obține din 648 kg de celuloză și masa de anhidridă acetică necesară reacției. Se consideră reacțiile totale.

Portofoliu

Folosind reactivii Tollens și Fehling, verificați existența zaharidelor reducătoare în sucurile unor fructe sau în unele alimente. De asemenea, verificați existența amidonului în unele alimente, folosind soluția de iod în alcool. Întocmiți un referat în care să prezentați rezultatul experiențelor.

Test de evaluare

2,5p **1.1.*** Alegeți variantele pentru care afirmațiile de mai jos sunt adevărate. Tăiați cuvintele nepotrivite.

a) Glucoza și fructoza au formula moleculară $\underline{C_6H_{12}O_6}/\underline{C_{12}H_{22}O_{11}}$.

b) α-D-glucopiranoza are o heterocatenă ciclică formată din 5/6 atomi.

c) Glucoza este o ahdohexoză/cetohexoză.

d) Zaharoza este o dizaharidă cu legătură monocarbonilică/dicarbonilică.

e) Moleculele zaharidelor sunt asociate între ele prin punți eterice/legături de hidrogen.

f) Amidonul/celuloza este un amestec de două polizaharide.

g) Amidonul/celuloza este o polizaharidă "de schelet" având rol de susținere, de exemplu, a tulpinii plantei.

h) Amidonul/celuloza este o polizaharidă "de rezervă" alcătuind principala sursă de energie a organismelor vii.

i) Prin hidroliză enzimatică, amidonul/celuloza formează maltoză și dextrine.

j) Sub formă de cocă fiartă sau coaptă, amidonul/celuloza reprezintă hrana de bază a omului.

2p **2.2.*.** Analizați condițiile reacțiilor de mai jos și identificați reacțiile de oxidare, de hidroliză, de *reducere. Scrieți ecuațiile chimice pentru o reacție de oxidare, o reacție de hidroliză, o reacție de *reducere.

a) D-glucoză + $[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow$

*b) D-fructoză + $H_2 \xrightarrow{(Ni)}$

c) maltoză + $H_2O \xrightarrow{(maltază)}$

d) zaharoză + $H_2O \xrightarrow{(acid,t°C)}$

e) D-glucoză + $Cu(OH)_2 \rightarrow$

*f) D-glucoză + $H_2 \xrightarrow{(Ni)}$

2p **3.3.*** Scrieți în spațiul liber din stânga numerelor de ordine ale caracteristicilor din coloana A, litera care corespunde polizaharidelor din coloana B.

A	B
..... 1) Este formată din molecule de β-D-glucopiranoză condensate în poziția 1-4.	a) amiloză
..... 2) Este formată din molecule de α-D-glucopiranoză condensate în pozițiile 1-4 și 1-6.	b) amilopectină
..... 3) Este formată din molecule de α-D-glucopiranoză condensate în poziția 1-4.	c) celuloză
..... 4) Este solubilă în apă caldă.	
..... 5) Are macromolecule ramificate.	
..... 6) Are macromolecule filiforme și formează fire.	
..... 7) Are macromolecule neramificate răsucite în spirală	
..... 8) În prezența iodului se colorează în albastru intens.	

2p **4.4.*** Zeamilul este preparat din amidonul extras din porumb și se folosește la prepararea budincilor și a mâncărurilor pentru copiii mici.

a) Calculați masa de zeamil ce se poate separa din 500 kg de porumb, ce conține 65% amidon, cu un randament de 75%.

b) Calculați masa de spirt alb (soluție de etanol de concentrație 96%), care se poate prepara din cantitatea de amidon de la punctul a, dacă randamentul global al proceselor de fermentație și distilare este de 80%.

0,5p **5.5.*** Alegeți variantele care indică produsele obținute din celuloză și din amidon:

A) hârtie, bachelită, alcool etilic, dinamită;

B) mătase acetat, lacuri cu rezistență mare la lumină și intemperii, hârtie, alcool etilic;

C) țesături din bumbac, pulbere fără fum, apret textil;

D) hârtie, alcool etilic, novolac, fire textile de tip PNA.

Notă: 1 punct din oficiu

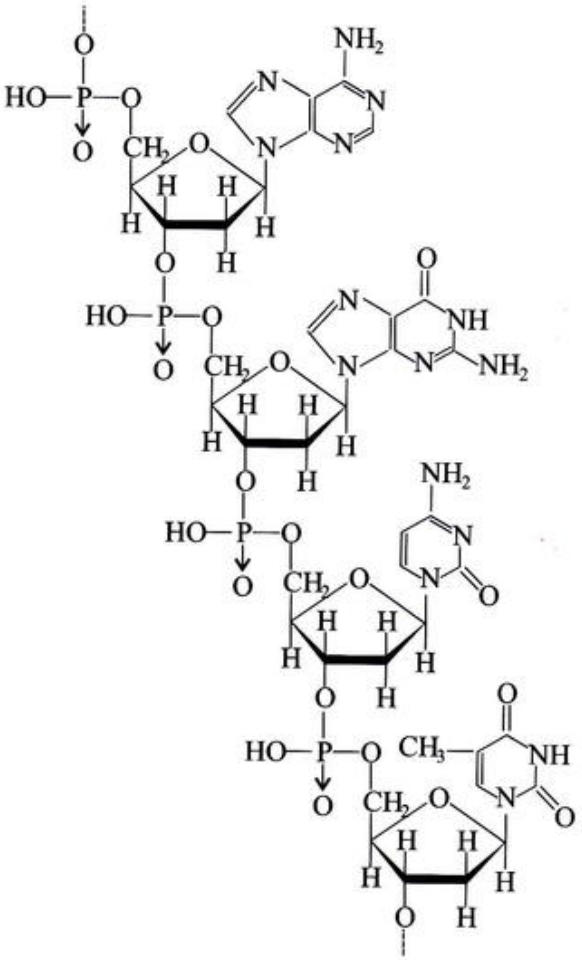
5.5. Acizii nucleici

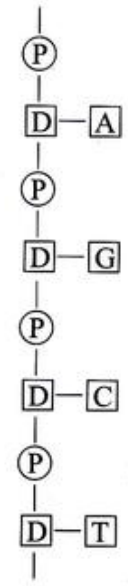
Acizii nucleici reprezintă componenta prostetică a nucleoproteinelor şi sunt purtătorii informaţiei genetice, adică a informaţiilor necesare dezvoltării celulelor din organismele vii.

Analizaţi structurile compuşilor organici din schemele 5.5.2 de la pagina 176 şi 5.5.1. şi descrieţi structura acizilor nucleici.

Schema 5.5.1.

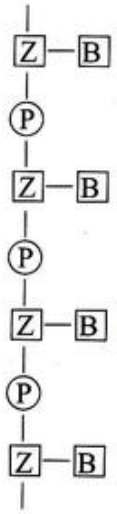
fragment de acid deoxiribonucleic (ADN)





D =deoxiriboză
P = acid fosforic

Reprezentarea schematică a fragmentului de ADN



Z =zaharidă
B = bază azotată

Reprezentarea schematică a unui fragment de acid nucleic

Din punct de vedere structural, acizii nucleici sunt polinucleotide, formate prin policondensarea mononucleotidelor.

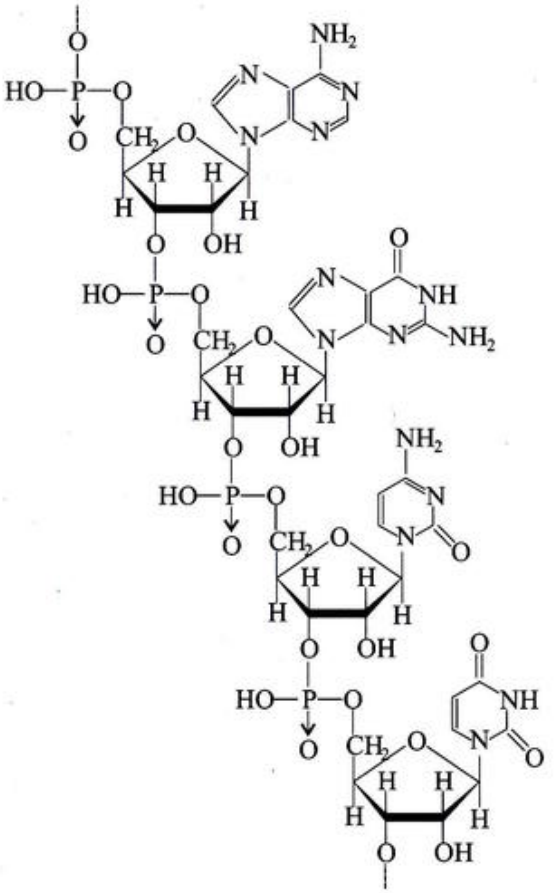
La rândul lor, mononucleotidele, care sunt unităţile structurale fundamentale ale acizilor nucleici, sunt constituite din: o **bază azotată**, o **pentoză** şi **acid forforic**.

Bazele azotate care intră în structura mononucleotidelor derivă de la doi compuşi organici cu catenă heterociclică: purina şi pirimidina.

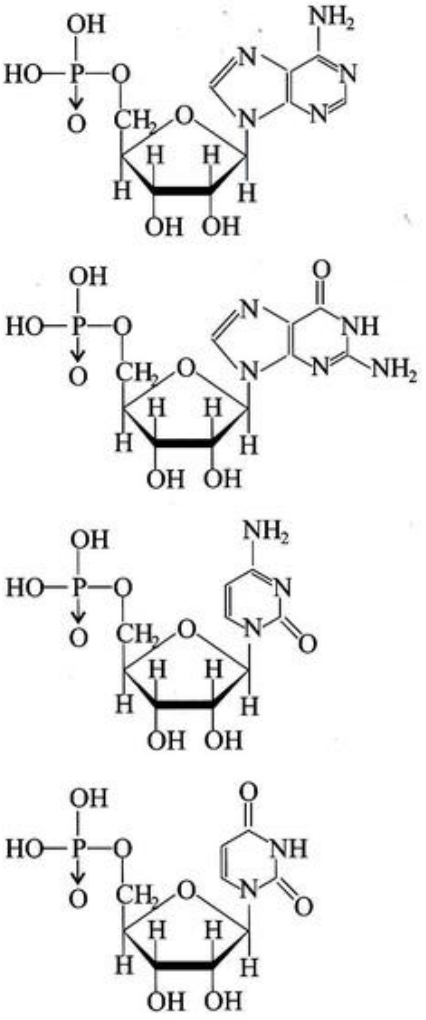
De la purină provin două baze azotate importante: adenină şi guanină, iar de la pirimidină provin trei baze importante: citozină, uracil şi timină (schema 5.5.3. de la pagina 177).

Schema 5.5.2.

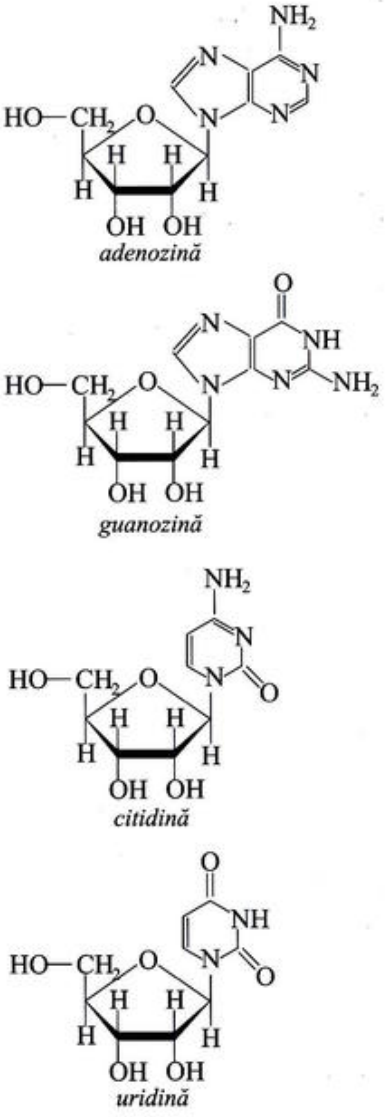
fragment de acid ribonucleic (ARN)



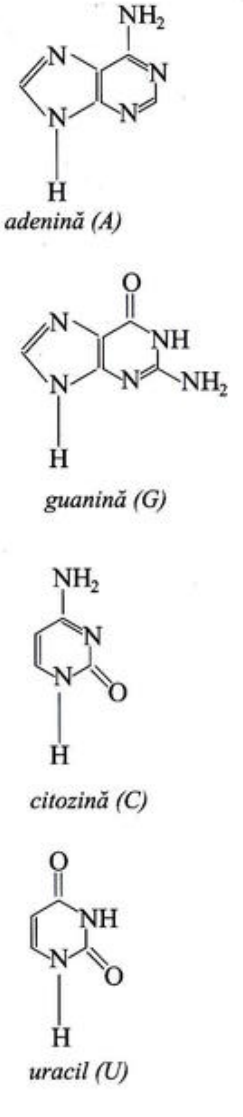
mononucleotide

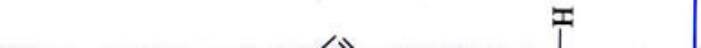


nucleozide

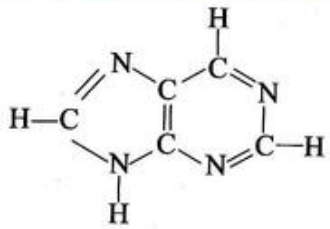
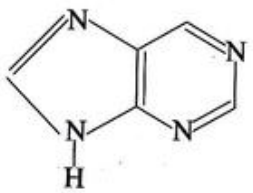


baze azotate

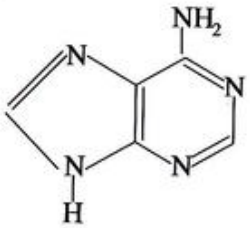


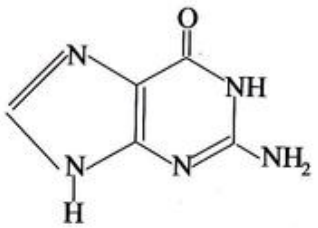


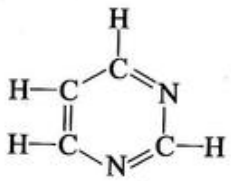
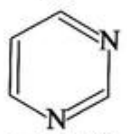
Schema 5.5.3.


sau

purină

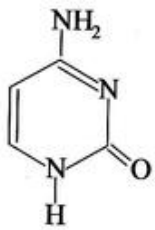
a) baze purinice

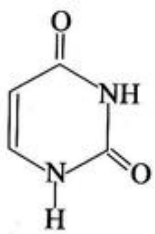

adenină (A)

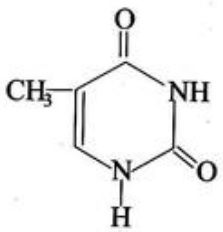

guanină (G)


sau

pirimidină

b) baze pirimidinice


citozină (C)

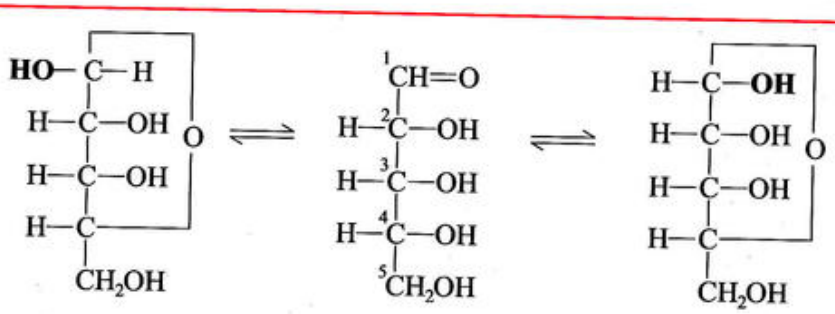

uracil (U)

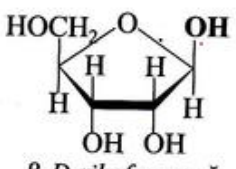

timină (T)

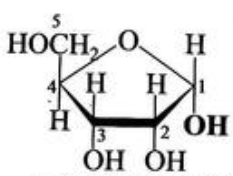
Pentozele din moleculele mononucleotidelor sunt riboza şi deoxiriboza. Riboza este o aldopentoză, iar deoxiriboza are un atom de oxigen mai puţin decât riboza.

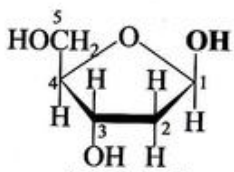
Analizaţi structurile D-ribozei şi a deoxiribozei din schema 5.5.4. şi structurile acizilor nucleici din schemele 5.5.1. şi 5.5.2. şi identificaţi anomerul celor două monozaharide din acizii nucleici.

Schema 5.5.4.


D-riboză

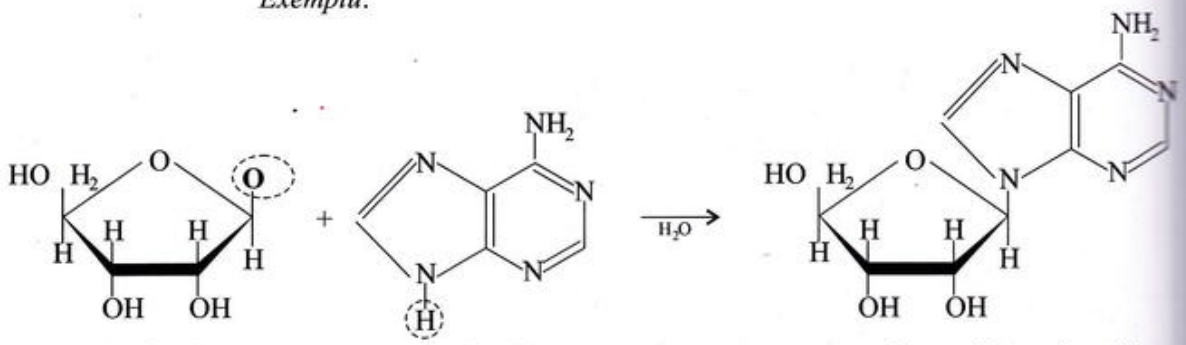

β-D-ribofuranoză


α-D-ribofuranoză


deoxiriboză

Prin condensarea biochimică dintre o moleculă de bază azotată şi o moleculă de pentoză se obţin compuşi organici numiţi nucleozide. Legătura dintre pentoză şi baza azotată este β-glicozidică.

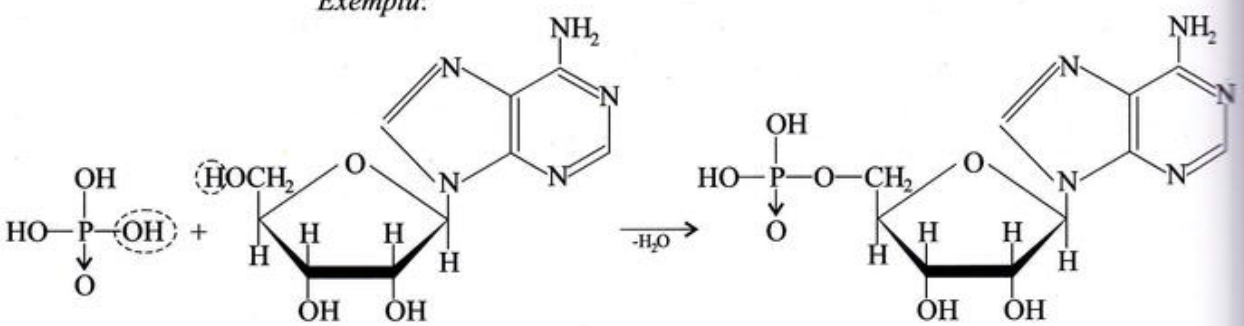
Exemplu:



D-riboză *adenină* *adenozină (o nucleozidă)*

Prin esterificarea cu acid fosforic (H_3PO_4) a unei grupe hidroxil din poziţia 5 dintr-o unitate de pentoză din molecula unei mononucleozide se obţine o mononucleotidă.

Exemplu:



acid fosforic *adenozină* *mononucleotidă*

Printr-un proces biochimic de policondensare a mononucleotidelor se obţin acizii nucleici. În macromoleculele acizilor nucleici, mononucleotidele sunt unite între ele prin punţi de tip ester fosforic în poziţiile 5 şi 3 din pentoză (schemele 5.5.1. şi 5.5.2.).

Mononucleotidele constituente ale acidului deoxiribonucleic (ADN) sunt formate din unităţi de deoxiriboză legate de una dintre următoarele patru baze azotate: adenină, guanină, citozină şi timină. Foarte importantă este succesiunea acestor mononucleotide în macromolecula ADN-ului. S-a demonstrat că ADN-ul are structură bicatenară. Două lanţuri polinucleotidice sunt răsucite unul în jurul celuilalt sub forma unei scări în spirală (schema 5.5.5. din pagina 178).

Ştiaţi că...

Structura bicatenară a ADN-ului a fost demonstrată de F.H.C. Crick şi J.D. Watson în 1953. Pentru cercetări asupra structurii ADN-ului au primit premiul Nobel pentru fiziologie şi medicină, în 1962.

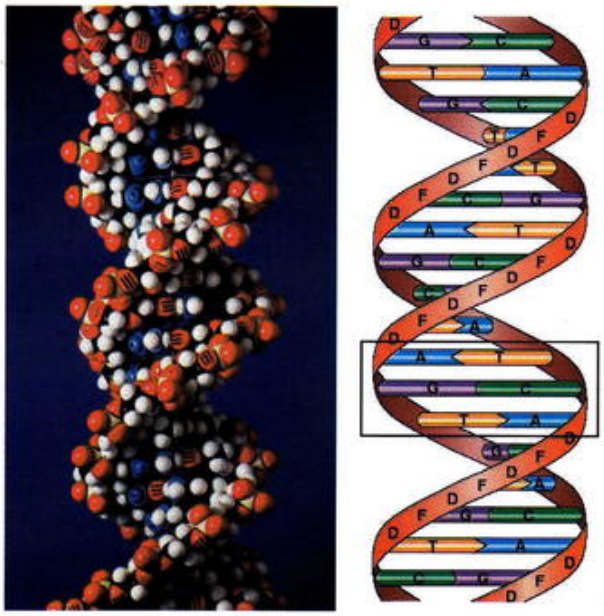
F.H.C. Crick

Analizaţi reprezentările structurale din schema 5.5.5. şi indicaţi natura interacţiunilor dintre resturile de baze azotate şi tipul bazelor azotate asociate.

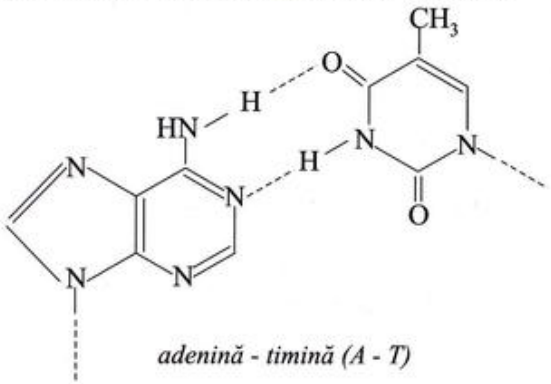
Aranjamentul spaţial de dublă elice a ADN-ului este stabilizat de legăturile de hidrogen care se stabilesc între bazele azotate din cele două macromolecule. Legăturile de hidrogen se formează între un rest de adenină (bază purinică) dintr-o macromoleculă şi un rest de timină (bază pirimidinică) din cealaltă macromoleculă sau între un rest de guanină (bază purinică) şi un rest de citozină (bază pirimidinică). Cele două baze azotate, purinică şi pirimidinică, asociate prin legături de hidrogen se numesc baze complementare. Pentru ADN perechile de baze complementare sunt: adenină - timină (A - T) şi guanină - citozină (G - C).

Schema 5.5.5.

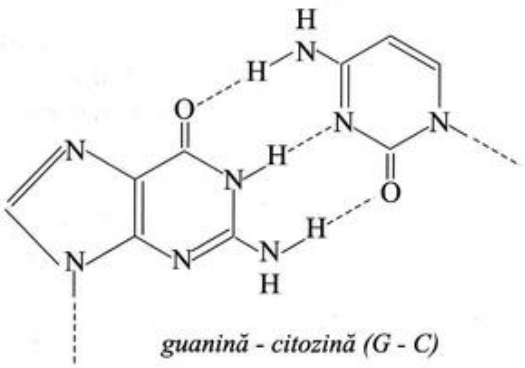
a) Structura de dublă elice a ADN-ului



b) Asocierea bazelor azotate complementare

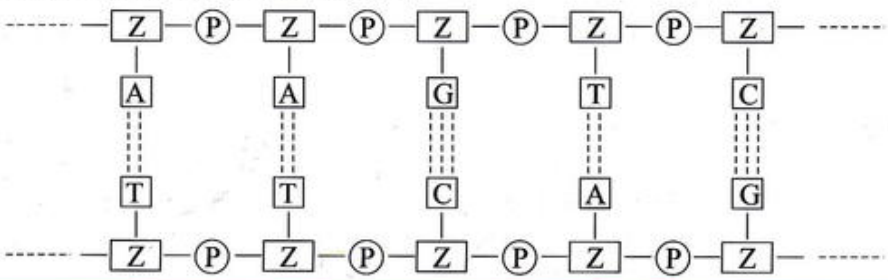


adenină - timină (A - T)



guanină - citozină (G - C)

c) Reprezentarea schematică a dublei catene de ADN



Adenina şi timina sunt asociate prin două legături de hidrogen, iar guanina şi citozina prin trei legături de hidrogen.

În cele două macromolecule dintr-o dublă elice, mononucleotidele se succed astfel încât bazele azotate complementare să ajungă faţă în faţă şi să permită formarea legăturilor de hidrogen.

Mononucleotidele constituente ale acidului ribonucleic (ARN) sunt formate din unităţi de riboză legate de una dintre bazele azotate: adenină, guanină, citozină şi uracil. În acest caz, perechile de baze complementare sunt adenină - uracil (A - U) şi guanină - citozină (G - C).

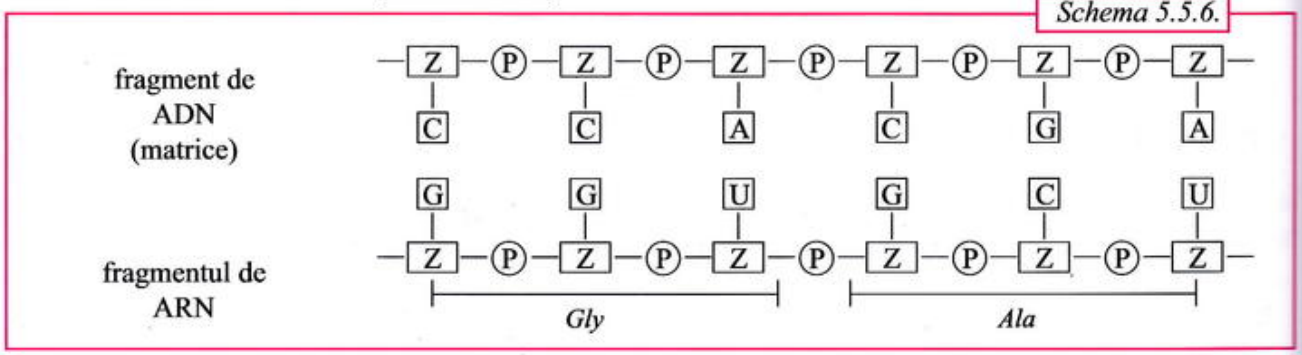
Secvenţa mononucleotidelor din macromolecula unui acid nucleic (structura primară) este esenţială pentru rolul biologic al acestuia. Molecula de ADN este sediul informaţiei genetice. Succesiunea celor patru baze azotate în catena polinucleotidică a ADN-ului dă indicaţii precise despre succesiunea aminoacizilor în macromoleculele proteice. Un grup de trei nucleozide cu o anumită secvenţă formează un codon care codifică un anumit aminoacid. De exemplu, glicina are codul GGU, iar alanina GCU. Codul unui aminoacid este acelaşi la toate organismele vii, indiferent de poziţia lui pe treapta evoluţiei. Codul genetic este universal. Succesiunea codonilor în macromolecula de ADN corespunde succesiunii aminoacizilor în macromolecula proteică. Sinteza proteinelor conform informaţiei genetice din ADN este un proces biochimic

complex, studiat de genetică, care poate fi reprezentat, mult simplificat, astfel:

$$\text{ADN} \xrightarrow{\text{transcriere}} \text{ARN} \xrightarrow{\text{traducere}} \text{proteină}$$

Procesul se bazează pe complementaritatea bazelor azotate. Catena de ADN servește ca matrice pentru transcrierea informației în ARN. Structura ARN-ului sintetizat este complementară structurii ADN-ului matrice. Codonilor din ADN le corespund codoni de baze conjugate în ARN. Acizii ribonucleici transportă informația genetică și servește ca tipar pentru sinteza proteinelor (schema 5.5.6.).

Schema 5.5.6.



S-a stabilit că un segment de ADN, adică o genă, controlează sinteza unei polipeptide. Descoperirea și elucidarea relației acizi nucleici - proteine, care este una dintre cele mai mari realizări ale secolului al XX-lea, a deschis calea unei noi tehnologii, ingineria genetică.

Aplicații

1. Scrieți în spațiul liber cuvântul din paranteză care completează corect fiecare afirmație.

a) Acizii nucleici sunt obținuți prin policondensarea biochimică a ..... (mononucleotidelor/monozaharidelor).

b) Monozaharida din macromolecula de ARN este ..... (D-glucoza/D-riboza).

c) Adenina este o bază ..... (purinică/pirimidinică).

d) Nucleozidele ..... (conțin/nu conțin) un rest de acid fosforic.

e) Guanina are ca bază complementară ..... (adenina/citozina).

2. Guanozina este o ribonucleozidă cu formula plană alăturată.

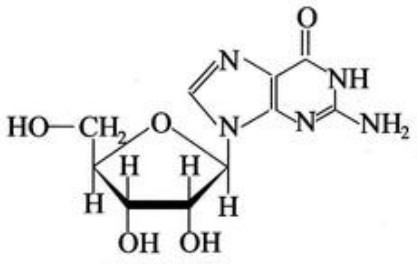
Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la guanozină.

a) Se obține prin condensarea D-ribozei cu guanină, o bază purinică.

b) Are în moleculă trei grupe hidroxil fenolice.

c) Are formula moleculară $C_{10}H_{13}O_5N_5$.

d) Are aceeași nesaturare echivalentă ca și naftalina.



guanozină

Portofoliu

Identificarea persoanelor în diferite situații (justiție, accidente etc.) se face cu ajutorul testului ADN. Informați-vă și întocmiți un referat cu această temă.

Concluzii

- Proteinele, polizaharidele și acizii nucleici sunt compuși macromoleculari care îndeplinesc funcții importante în organismele vii.
- Se obțin din procese biochimice complexe de policondensare: proteinele din aminoacizi, amidonul din α-glucoză, celuloza din β-glucoză, acizii nucleici din mononucleotide.
- Proteinele și polizaharidele sunt scindate de enzime specifice până la constituenții de bază (aminoacizi și, respectiv, monozaharide).

Acțiunea poluantă a compușilor organici

Mulți compuși organici cu funcțiuni sunt produși utilizați în diferite domenii de activitate (alcooli, pesticide, coloranți etc.) sau sunt intermediari în diferite sinteze (fenoli, amine, derivați halogenați etc.).

Din diferite motive, unii compuși ajung în mediul ambiant și dacă, într-un anumit mod, dăunează organismelor vii, bunurilor materiale și peisajelor sunt substanțe poluante.

În ultimii ani s-a constatat subțierea stratului de ozon din atmosferă.

Incriminate pentru producerea acestui fenomen, pe lângă alți compuși emiși în atmosferă, sunt și fluorocarburile sau clorofluorocarburile, ca de exemplu freonul 12 (CF_2Cl_2). Freonul este folosit ca agent frigorific în frigidere, ca agent pulverizant în spray-uri etc.

Produs pulverizat cu freon

Ajuns în straturile superioare ale atmosferei atacă ozonul, transformându-l în oxigen molecular.

$$CF_2Cl_{2(g)} \rightarrow \bullet CF_2Cl_{(g)} + Cl_{(g)}$$

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$

$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$$

$$O_3 + O \rightarrow 2O_2$$

În stratosferă, ozonul formează un înveliș care reține o parte din radiațiile ultraviolete periculoase pentru organismele vii și reflectă radiațiile cosmice.

Poluare cu gaze de eșapament

Principalele efecte negative provocate de acest fenomen sunt:

- formarea ploilor acide cu acțiune distrugătoare asupra vegetației;
- reducerea dezvoltării planctonului oceanic și al vegetației terestre;
- diminuarea eficacității sistemului imunitar la animale;
- favorizarea bolilor de ochi (cataractă) și a cancerelor de piele.

Ozonul se formează local și în atmosferă joasă, datorită în special emisiilor de gaze de eșapament ale autovehiculelor, în prezența luminii solare. În concentrații extrem de mici, ozonul are un efect de înviorare asupra organismului. În cantități mai mari, așa cum apare în atmosfera orașelor aglomerate, ozonul devine periculos pentru viața plantelor, a animalelor și a oamenilor.

Un alt fenomen îngrijorător este poluarea apelor și a solului.

Ape reziduale

Apa, sursa de viață a organismelor din toate mediile, poate fi poluată cu diverși agenți nocivi. Dintre aceștia amintim numai o parte:

- pesticidele folosite în lucrările agricole care migrează în sol și ajung în apele subterane sau în apele curgătoare;
- detergenții folosiți în procesele tehnologice din industria extractivă;
- detergenții din apele menajere;
- deșeuri solide și reziduuri menajere (fibre sintetice, ambalaje din mase plastice, din hârtie și carton etc.);
- resturi obținute prin arderea incompletă a biomasei (lemnul, tutunul, masele plastice);
- poluanți ai aerului sub formă de ploi acide.

Toți agenții poluanți din aer și apă ajung în final în sol alături de:

- deșeuri (cauciuc, resturi de fire și fibre sintetice, mase plastice);
- îngrășăminte chimice, insecticide, ierbicide, funcicide;
- produse petroliere.

Agenții poluanți au influență nocivă asupra omului. Chiar industria

alimentară şi cea farmaceutică pot deveni serioase surse de agenţi poluanţi.

Toxici pentru organism sunt anumiţi coloranţi, aromatizanţi şi conservanţi folosiţi în industria alimentară. S-a dovedit că produsele din carne la a căror conservare s-au folosit substanţe pe bază de nitriţi au acţiune toxică asupra organismului. Acelaşi pericol îl prezintă o serie de medicamente.

Gunoaie menajere

Prevenirea poluării mediului se poate realiza prin:

- folosirea unor filtre performante în industrie;
- diminuarea emisiilor de gaze în atmosferă;
- epurarea apelor reziduale;
- supravegherea agenţilor industriali pentru a nu deversa în apele curgătoare ape reziduale toxice;
- stocarea reziduurilor toxice astfel încât să nu afecteze mediul înconjurător;
- depozitarea gunoaielor în spaţii special amenajate.

Poluarea mediului este consecinţa lipsei de prevedere, a lipsei pregătirii ecologice şi a ignoranţei. Orice gest al fiecăruia dintre noi care duce la poluarea mediului în care trăim este de condamnat. Faţă de astfel de gesturi necugetate, fiecare locuitor al acestei planete este dator să ia o poziţie fermă.

Prioritatea majoră a timpurilor noastre este de a proteja şi de a conserva pentru generaţiile viitoare mediul de viaţă.

Aplicaţii

Urmăriţi jurnalele posturilor de TV şi radio, precum şi articolele din presă pentru un timp mai îndelungat şi reţineţi informaţiile despre cazurile de poluare cu pesticide, fenoli, nitroderivaţi, coloranţi sau alte substanţe organice. Notaţi:

- locul unde s-a produs poluarea;
- cauzele care au condus la această poluare;
- factorii responsabili de această poluare;
- deciziile luate de factorii responsabili;
- reacţia organizaţiilor ecologiste şi a guvernelor;
- consecinţele poluării asupra faunei, a florei, a activităţilor oamenilor din zona poluată.

Documentaţi-vă şi aflaţi:

- formula chimică a substanţei poluante;
- în ce constă acţiunea ei toxică;
- care este procesul tehnologic în care se utilizează, dacă este un intermediar de reacţie sau o materie primă sau care este procesul tehnologic de obţine, dacă este un produs finit;
- alte informaţii despre substanţa poluantă pe care le consideraţi interesante.

Formulaţi o părere personală despre cazul avut în atenţie şi urmăriţi evoluţia evenimentelor. În orele de chimie, iniţiaţi o dezbatere despre cazurile de poluare urmărite.

Poluarea solului cu reziduuri petroliere

Exerciții recapitulative

1. Principalele proprietăți chimice ale compușilor organici cu funcțiuni simple sunt indicate în schemele de mai jos. Completați ecuațiile reacțiilor indicate. Denumiți reactanții și produșii de reacție. Propuneți și alte exemple.

❍ Compuși halogenați

*• Reacția de hidroliză

$CH_3-CH_2-Cl + H_2O \xrightarrow{(HO^-)}$

$CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{Br}{|}}{C}}-CH_3 + H_2O \xrightarrow{(HO^-)}$

$C_6H_5-CCl_3 + 2H_2O \xrightarrow{(HO^-)}$

• Reacția de alchilare a arenelor

$C_6H_6 + CH_3-CH_2-Cl \xrightarrow{(AlCl_3)}$

• Reacția de dehidrohalogenare

$CH_3-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{(NaOH,\ etanol)}$

*• Reacția de alchilare a amoniacului și a aminelor

$CH_3-CH_2-I + NH_3 \rightarrow$

$C_6H_5-NH_2 + CH_3-Cl \rightarrow$

❍ Alcooli

*• Reacția cu metalele alcaline

$CH_3-CH_2-OH + Na \longrightarrow$

• Reacția de esterificare

$CH_3-COOH + CH_3OH \rightleftharpoons$

• Reacția de deshidratare intramoleculară

$CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} \xrightarrow{(H_2SO_4,\ t^\circ C)}$

❍ Fenoli

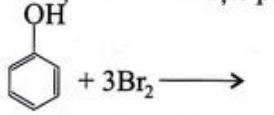
*• Reacția cu metalele alcaline

$C_6H_5-OH + Na \rightarrow$

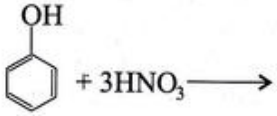
*• Reacția cu hidroxizii alcalini

$C_6H_5-OH + NaOH \rightarrow$

• Reacții de substituție pe nucleul aromatic



$+ 3Br_2 \longrightarrow$



$+ 3HNO_3 \longrightarrow$

❍ Amine

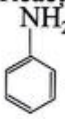
*• Reacția cu acizii

$CH_3-CH_2-NH_2 + HCl \rightarrow$

*• Reacția de alchilare

$CH_3-CH_2-NH_2 + CH_3-I \rightarrow$

*• Reacția de sulfonare a anilinei



$+ H_2SO_4 \longrightarrow$ ..... $\xrightarrow{(180\text{-}200^\circ C)}$

*• Reacția de diazotare a aminelor primare aromatice

$C_6H_5-NH_2 + HNO_2 + HCl \xrightarrow{(0\text{-}5^\circ C)}$

❍ Compuși carbonilici

*• Reacția de reducere

$CH_3-CH=O + H_2 \xrightarrow{(Ni)}$

$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2 \xrightarrow{(Ni)}$

*• Reacții de condensare

$CH_3-CH=O + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow$

$C_6H_5-CH=O + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow{-H_2O}$

2. Identificați intermediarii și reactanții în sintezele de mai jos. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice și indicați condițiile de reacție și tipul fiecărei reacții.

a) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH=CH_2 \longrightarrow a \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_3$

*b) $CH_3-C\equiv CH \longrightarrow a \longrightarrow b \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow CH_2(OH)-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

*c) $C_6H_6 \longrightarrow a \longrightarrow b \longrightarrow C_6H_5-NH-CH_2-CH_3$

*d) $C_6H_6 \longrightarrow a \xrightarrow[-3HCl]{+3Cl_2\,(lumină)} b \longrightarrow c \longrightarrow C_6H_5-COO-CH_3$

*e) $CH_3-CH=O \xrightarrow{+CH_2O} a \xrightarrow{(KMnO_4+H_2SO_4)} HOOC-CH_2-COOH$

3. Se consideră următoarele reacții de hidrogenare și reducere:

a) $CH_2=CH_2 + H_2 \xrightarrow{(Ni)} a$

b) $CH_3-C\equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{(Ni)} b$

*c) $CH_3-C\equiv N + 2H_2 \xrightarrow{(Ni)} c$

*d) $CH_3-CH_2-CH=O + H_2 \xrightarrow{(Ni)} d$

*e) $CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2 \xrightarrow{(Ni)} e$

*f) $C_6H_5-NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{(Ni)} f$

Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice și calculați masele de compuși a, b, c, d, e, f care se obțin dacă în fiecare reacție se consumă 6 moli de hidrogen.

***4.** Completați ecuațiile reacțiilor de oxidare de mai jos, studiați procesele redox și stabiliți coeficienții.

a) $CH_3-CH_2-CH=CH_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

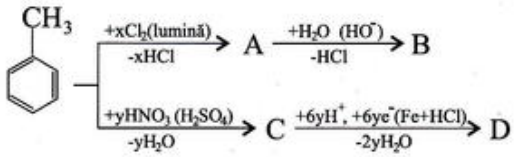
b) $CH_3-CH_2-OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

c) $C_6H_5-CH_2-CH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

d) $CH_3-CH=CH-CH_2-OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

Calculați numărul de moli din fiecare substrat organic care poate fi oxidat cu câte 200 mL de soluție acidă de $KMnO_4$ de concentrație 2M.

5. Se consideră următoarele trasformări:

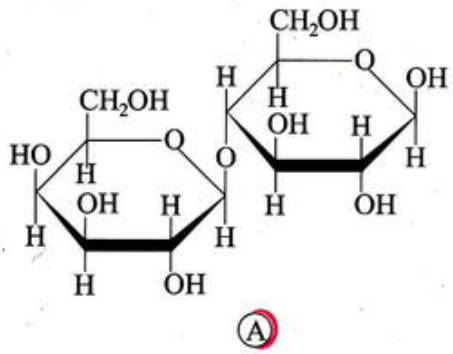


Compusul A conține 28,06% clor, iar compusul C are raportul de masă C:H:O:N = 16,8:1:19,2:8,4.

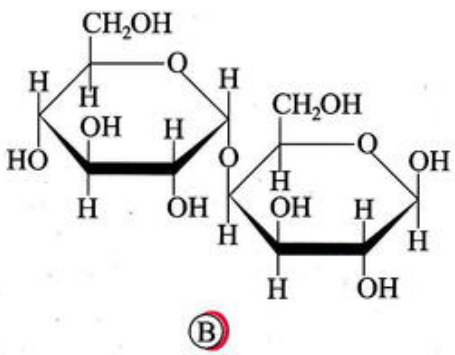
a) Identificați substanțele organice A, B, C și D și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Calculați masa de compus D ce se obține din 36,8 g de toluen cu un randament de 90%.

6. Lactoza este o dizaharidă care se găsește în lapte în proporție de circa 5% și se formează în glanda mamară. Prin hidroliză formează D-glucoză și D-galactoză. Este o dizaharidă cu legătură monocarbonilică. Legătura este β-glicozidică din partea galactozei.



(A)



(B)

a) Care dintre structurile A și B de mai sus reprezintă lactoza. Se va ține seama că în β-galactoză hidroxilul glicozidic este orientat de cealaltă parte a planului ciclului decât hidroxilul din poziția 2.

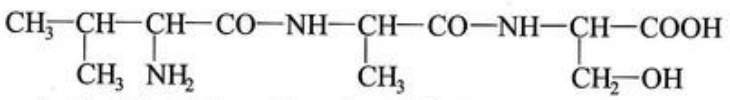
b) Precizați dacă lactoza are caracter reducător și în caz afirmativ scrieți ecuația reacției de oxidare. În ce condiții poate avea loc această reacție?

β-lactoză ⇄ lactoză (forma carbonilică) $\xrightarrow{\text{oxidare}}$ acid lactobionic (acid lactonic)

7. O monozaharidă A are compoziția procentuală de masă: 40% C; 6,66% H; 53,33% O. La oxidarea unui mol de monozaharidă A se degajă 112 L (c.n.) CO_2. Formula moleculară a monozaharidei A este:

A) $C_6H_{12}O_6$; B) $C_5H_{10}O_5$; C) $C_{12}H_{22}O_{11}$; D) CH_2O.

8. Se consideră tripeptida:

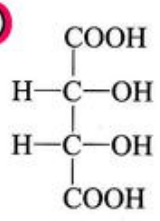
A) 

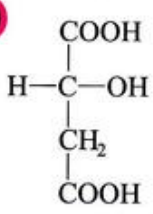
a) Scrieți ecuația reacției de hidroliză totală a tripeptidei A.

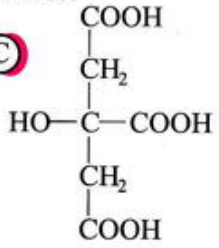
b) Scrieți formula plană și denumirea dipeptidelor ce pot rezulta la hidroliza tripeptidei A.

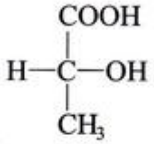
c) Scrieți ecuațiile reacțiilor tripeptidei A cu: Na, NaOH, HCl.

9. Vinul conține în mod natural mai mulți acizi, printre care:

A) 
acid tartric

B) 
acid malic

C) 
acid citric

D) 
acid lactic

a) Identificați acizii care au în moleculă un atom de carbon asimetric și scrieți formulele structurale ale enantiomerilor care lipsesc.

b) Identificați acidul care poate prezenta o formă optic inactivă și scrieți formulele structurale ale stereoizomerilor acestui acid.

10. a) Completați ecuațiile reacțiilor de mai jos.

b) Identificați procesele chimice de: halogenare, alchilare, nitrare, reducere, polimerizare, oxidare, copolimerizare, hidroliză, condensare.

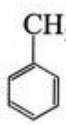
c) Identificați o reacție de adiție, o reacție de substituție, o reacție de eliminare.

d) Indicați câte o utililzare a procesului chimic sau a produșilor de reacție.

e) Identificați reacțiile care au loc cu mărirea numărului de atomi de carbon din molecula organică.

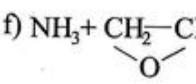
a) $CH_3-CH_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{(300°C)}$ .....

b) $CH_3-CH_2-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{(CCl_4)}$ .....

c)  $+ 3HNO_3 \longrightarrow$ .....

d) $+ CH_2=CH_2 \xrightarrow{(H_2SO_4)}$ .....

e) $CH_3-NH-CH_3 + CH_3-CH_2-Cl \longrightarrow$ .....

f)  $\longrightarrow$ .....

g) $nxCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + nyCH_2{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow$ .....

h) $n\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2{=}CH}} \longrightarrow$ .....

i) $C_6H_5{-}COO{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{(H^+)}$ .....

j) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow{(KOH,\ etanol)}$ .....

k) $O_2N{-}C_6H_4{-}NO_2 + 12H^+ + 12e^- \xrightarrow{(Fe+HCl)}$ .....

l) $\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{(CHOH)_4}}\underset{\displaystyle CH=O}{\underset{|}{}} + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow$ .....

m) $C_6H_5{-}CH{=}O + CH_3{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}C_6H_5$

11. Subliniaţi denumirea compuşilor organici care îndeplinesc condiţiile cerute.

a) Au moleculele asociate prin legături de hidrogen: fenolii, esterii, alchenele, alcoolii, glucoza, cetonele, acizii nucleici, aminele, aldehidele, proteinele.

b) Sunt substanţe solide la temperatura obişnuită: valina, amilopectina, etanolul, clorometanul, glucoza, acidul acetilsalicilic, acidul acetic, acetona, metanalul, fenolul.

c) Sunt solubile în apă: etanalul, glucoza, glicina, zaharoza, celuloza, etanolul, metilamina, benzoatul de sodiu, naftalina, fenolatul de sodiu, clorura de fenilamoniu.

12. Se consideră schema de reacţii:

$$C_6H_6 \xrightarrow[-H_2O]{+HNO_3\,(H_2SO_4)} a \xrightarrow[-2H_2O]{+6H^+,\,+6e^-\,(Fe+HCl)} b \xrightarrow{+H_2SO_4} c \xrightarrow[-H_2O]{(180\text{ - }200^\circ C)} d$$

a) Identificaţi compuşii organici a, b, c, d şi scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice.

b) Indicaţi caracterul acido-bazic al compusului b şi identificaţi reacţia din schemă în care este pus în evidenţă acest caracter.

c) Indicaţi dacă substanţa d poate forma un amfion şi în caz afirmativ scrieţi formula plană a acestuia şi explicaţi formarea lui.

d) Calculaţi masa de compus d obţinută, dacă s-au introdus în proces 312 kg de benzen, considerând reacţiile totale.

e) Indicaţi câte o utilizare a compuşilor b şi d.

13. Se consideră reacţia de nitrare:

$$C_6H_5{-}OH + 3HNO_3 \rightarrow A + 3H_2O$$

a) Identificaţi compusul organic A şi scrieţi ecuaţia reacţiei chimice.

b) Determinaţi formula moleculară a compusului A.

c) Calculaţi compoziţia procentuală de masă a compusului A.

d) Compusul A este instabil. Completați ecuația reacției ce are loc la descompunerea cu explozie a compusului A.

..... A + ... O_2 → .....CO_2 + ... H_2O + ... N_2

e) Calculați volumul gazelor rezultate din reacție, măsurat la 500°C și 1 atm, dacă s-au descompus 10 moli de compus A.

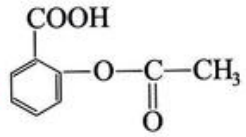
14. Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la următoarea reacție de hidrogenare.

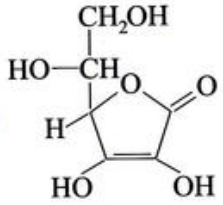
Ⓐ $CH_2(O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-CH_3)-CH(O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_4-CH_3)-CH_2(O-CO-(CH_2)_{16}-CH_3) + aH_2 \xrightarrow{(Ni)}$ B (trigliceridă saturată)

a) Coeficientul a este 3.
b) Trigliceridă A are NE=6.
c) Trigliceridă A are NE=3.
d) Trigliceridă B este 1-palmitil-2,3-distearil-glicerol.
e) Un mol de trigliceridă A poate să decoloreze 9,6 kg de soluție de brom, de concentrație 5%.

15. Calculați volumul de hidrogen, măsurat la 77°C și 3,5 atm care este necesar hidrogenării a 1768 g de trioleină, considerând reacțiile totale.

16. În unele preparate farmaceutice, aspirina este asociată cu vitamina C. Formulele plane ale celor două substanțe sunt:

Ⓐ 

Ⓑ 

Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la cele două substanțe.
a) Formula A este formula acidului acetilsalicilic, iar formula B este formula vitaminei C.
b) Acidul acetilsalicilic are formula moleculară $C_9H_8O_4$.
c) Diferența între conținutul în oxigen, procente de masă, al vitaminei C și cel al aspirinei este 19.
d) Ambele substanțe au în moleculă o grupă esterică.
e) Ambele substanțe sunt compuși organici cu funcțiuni mixte.

17. Esterii alcoolilor monohidroxilici inferiori sunt lichide cu mirosuri plăcute și unii dintre ei sunt utilizați ca arome alimentare și în parfumerie. Exemple:

Ⓐ $CH_3-C(=O)-O-(CH_2)_7-CH_3$

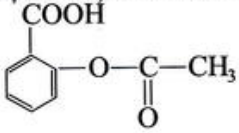
acetat de n-octil
(miros de portocale)

Ⓑ $CH_3-C(=O)-O-CH_2-C_6H_5$

acetat de benzil
(miros de iasomie)

a) Scrieți ecuația reacției de obținere a compusului B prin esterificare directă.
b) Identificați numărul de atomi de carbon primari din compusul A.
c) Determinați formula moleculară a compusului B și calculați conținutul său în oxigen, exprimat în procente de masă.

18. Completați ecuația reacției de hidroliză în mediu acid a acidului acetilsalicilic.

 $+ H_2O \xrightleftharpoons{(H^+)}$ $A(C_7H_6O_3) + B(C_2H_4O_2)$

Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte referitoare la compușii organici A și B.
a) Compusul A este un compus organic cu funcțiuni mixte.
b) Compușii A și B conțin în moleculă grupa funcțională carboxil (—COOH).
c) Compusul B se poate obține prin fermentația acetică a alcoolului etilic.
d) Compusul B este acidul acetilsalicilic.
e) Compușii A și B au aceeași nesaturare echivalentă.

3p

19. Se consideră schema:

$$A \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2\,(AlCl_3)} a \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2\,(hv)} \underset{\text{(izomeri)}}{b + c} \xrightarrow[-HCl]{+H_2O\,(NaOH)} \underset{\text{(izomeri)}}{d + e}$$

unde A este hidrocarbura aromatică mononucleară p-disubstituită cu M=106. Izomerii d și e sunt:
A) alcool benzilic și fenol;
B) alcool 2-hidroxi-4-metilbenzilic și alcool 3-hidroxi-4-metilbenzilic;
C) o-etilfenol și 2,5-dimetilfenol;
D) alcool 2-cloro-4-metilbenzilic și alcool-3-cloro-4-metilbenzilic.

Test de evaluare 1

2p **1.1.*** Scrieți în spațiul liber cuvântul din paranteză care completează corect fiecare afirmație.
a) Reacția dintre etenă și acid clorhidric este o reacție de ..... (adiție/substituție).
b) Compușii organici ce conțin grupa funcțională —NH_2 se numesc ..... (fenoli/amine).
c) Enzimele sunt ..... (biocatalizatori/zaharide).
d) Acizii nucleici se obțin printr-un proces biochimic de policondensare din ..... (aminoacizi/nucleotide).

2p **2.2.*** Se consideră compușii organici:

5p*

Ⓐ $HO-C_6H_4-CH_2-CH_2-NH_2$ Ⓑ $C_6H_5-CH(OH)-COOH$

a) Identificați grupele funcționale din compușii A și B.
b) Determinați formula moleculară a compusului B și calculați compoziția procentuală de masă.
*c) Identificați grupele funcționale cu caracter acid și scrieți ecuațiile reacțiilor dintre compușii A și B și Na și NaOH.
*d) Identificați grupa funcțională cu caracter bazic și scrieți ecuația reacției cu HCl.
*e) Scrieți formula plană a compusului clorurat care formează prin hidroliză compusul B.

2p **3.3.*** Un amestec echimolecular de propenă și clor, cu volumul (c.n.) de 268,8L, este încălzit la 500°C, când au loc o reacție de substituție și una de adiție. Știind că acidul rezultat din una din reacții este neutralizat de 1,25 L de soluție de NaOH 4M și că reacțiile sunt totale, determinați raportul molar produs de substituție: produs de adiție din amestecul de reacție final.

3p **4.** Se consideră schema de reacții:

Ⓐ $CH_2=CH-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{(H_2SO_4,\ t°C)} B \xrightarrow{+2H_2\ (Ni)} C$

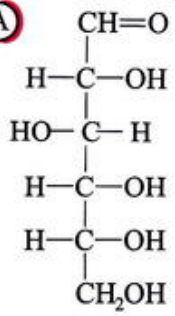
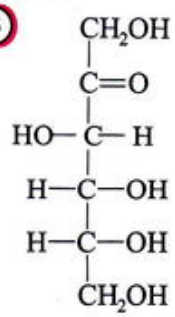
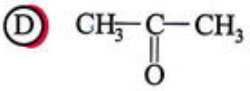
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{(KMnO_4 + H_2SO_4)} D$

unde B, C, D sunt compuși organici.
Marcați cu A (adevărat) afirmațiile corecte.
a) Compușii B și D au aceeași nesaturare echivalentă.
b) Compușii B și C sunt hidrocarburi.
c) Compusul D conține două grupe funcționale cu caracter acid.
d) Toate reacțiile sunt reacții de substituție.

Notă: 1 punct din oficiu

Test de evaluare 2

3p **1.** Se consideră compușii organici:

Ⓐ  Ⓑ  Ⓒ Ⓓ 

În fiecare item, alegeți varianta corectă.

a) Sunt monozaharide:

A) A și B; B) C și D; C) toți; D) nici unul.

b) Nu au moleculele asociate prin legături de hidrogen:

A) A și B; B) C și D; C) toate; D) numai C.

c) Reduc reactivii Tollens și Fehling:

A) A și B; B) C și D; C) A și C; D) B și D.

d) Sunt solubile în apă:

A) A și B; B) C și D; C) toate; D) nici una.

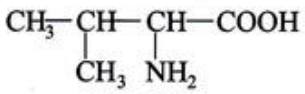
e) Sunt compuși organici cu funcțiuni mixte:

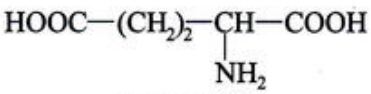
A) toate, B) A și B; C) numai D; D) nici una.

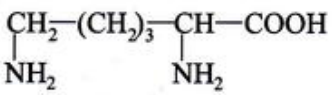
*f) Formează prin reducere un singur compus:

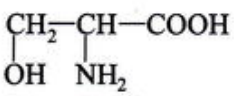
A) numai B; B) toți; C) A, C și D; D) A și B.

3p **2.*** Se consideră aminoacizii:


valină


acid glutamic


lisină


serină

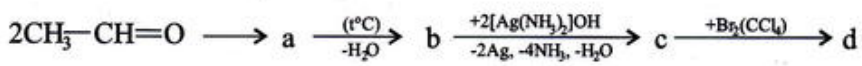
Folosind acești aminoacizi, scrieți formula plană a unor peptide cu următoarele caracteristici:

a) 1 mol de dipeptidă A poate reacționa teoretic cu 3 moli de Na și cu 2 moli de NaOH;

b) 1 mol de dipeptidă B poate reacționa teoretic cu 2 moli de HCl la rece și 1 mol de NaOH;

c) 1 mol de dipeptidă simplă C poate reacționa teoretic cu 1 mol de Na, cu 1 mol de NaOH și cu 1 mol de HCl la rece.

3p **3.*** Se consideră schema de reacții:



a) Identificați compușii organici a, b, c, d și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Identificați reacțiile de adiție și eliminare.

c) Identificați substanțele care conțin atomi de carbon asimetrici.

d) Scrieți formulele de proiecție ale enantiomerilor compusului a.

e) Calculați masa de etanal necesară obținerii a 10 moli de compus d, dacă randamentul global al procesului este 80%.

Notă: 1 punct din oficiu

Răspunsuri

Capitolul 1. **1.1.** 3. a) B; b) C) c) A, B, C. **1.2.** 2. c) 4,04g. 3. a) B; b) C; c) A; d) D. 4. $C_2H_2Br_2$, 3 izomeri. **1.3.** 2. a) 2-propanol; d) 4,8 kg. 3. $C_4H_{10}O$. **1.4.** 3. a) B; b) C; c) A; d) D. 4. a, c, d, e. 5. a) $C_8H_{10}O_2$; b) 48:5:16; e) 276 g. **1.5.** 2. a) $C_nH_{2n+3}N$; b) dimetilamină; c) $C_nH_{2n-5}N$; d) N,N-dimetilanilină. 3. C_3H_9N. 4. a) C; b) C; c) A; d) D. 8. a) 1:2; b) 61,8 g. **1.6.** 3. C_4H_8O. 5. 600 kg. 6. b) 134,4L. 8. a) 17,6% A, 46,4% B, b) 1:2:5; c) 88 g A, 232 g B; d) 51,2%. **1.7.** 4. 92,85%. 5. 3,68%, 10,8%. **1.8.** 3. a) A=acid acetic; b) 72 g. 4. a) $C_3H_6O_2$. 5. b) 390g C_6H_6. **Test de evaluare:** 2.2*. a, b, d, e. 3.3*. b) $C_9H_{13}O_3N$.

Capitolul 2. **2.1.** 4. a) C_2H_5Cl. 5. b) 16 g. 6. b) 108,8 kg. 7. f) A. 8. $C_5H_{12}O$. **2.2.** 1. a) 19,68 kg; b) 1,482 kg, c) 12,6 kg. 2. 96%, 93,75%. 3. 85%. 4. 15:4:1. 5. 850,5 kg. 6. 1,17 kg. **Test de evaluare:** 5*. 80%, 90%. 5. 80%. **2.3.** 2. c) 470 L. 3. a) C_3H_7Br. 4. a) C_8H_{10}, $C_8H_8Cl_2$; c) 1,64 m^3. 5. a) 5:1; b) 16,34% C_6H_{12}. 10. a) 60%, 80%; b) 918 kg. **Test de evaluare:** 4.4* a) 1:2; b) 224 m^3; c) 66,15 kg. **2.4.** 4. b) 89,9%; c) 19,5 kg, 2,925 kg. 5. a) A; b) B; c) C; d) D. 7. c) 574 kg A şi 1056,66 kg D. 8. b) 112m^3, 660 kg. 9. b) 1370g. **Test de evaluare:** 2. c) 2250 g. **2.5.** 3. b) 21,05 kg. 4. a) 50,1 kg; b) 40,64%. 5. 62,28g. **2.6.** 2. b, c, f, g. 6. a) 5; b) 57,33g. 7. 98%. 8. 190,66g. 10. a) 67,2 L, b) 140,8 g. **Test de evaluare:** 2. c) 390,015 kg; d) 9,15 m^3. 3. b) 336 L. **2.7.** 2. B. 3. d) 32,8 m^3, 208 kg, 224 kg. 4. b) 403,2 m^3. 5. 424 kg. 6. a) B; b) C. 7. a, c, d, e. 8. b) 3:2; c) 456,12 kg; d) 68,41%. 9. a) $C_3H_3N : C_4H_6 : C_8H_8$ = 1:2:1; c) 5,28%. 10. 580,55 kg. **2.8.** 2. b) 720 kg. 4. b) 408,16 kg. 5. 1,71 moli. **2.9.** 6. b) 93,33 m^3. 7. a) 1424 g; b) 652 g; c) 497,77 L. **Test de evaluare:** 3.3*684 g. 4.4* 117 - 1160. **2.10.** 3. b) 168 g. 7. c) 1493,33 g. 8. b) 1:1; c) 1128 kg, 300 kg. **2.11.** 1. c) 337,5 kg. 2. b) 97,5 kg. 4. 66,66%. **2.12.** 2. 10 g. 3. a) 40,54% metanol, 59,46% etanol; b.) 1,25 L; c) 800 g. 4. a) 40,4 g/mol; b) 1,44 L; c) 180 g. **Test de evaluare:** 2*. a) $C_{20}H_{18}O$; b) 5,84%; c) 12; e) 424 kg. 3. 29,36 g.

Capitolul 3. **3.2.** 6. a) 10 g; b) 4,7 g. **3.3.** 2. a) C_3H_9N. **Test de evaluare:** 5*. c) 20 g.

Capitolul 4. 5. $C_3H_6O_3$, acid 2-hidroxipropanoic. 9. a) $C_5H_{12}O$, 2-metilbutanol, $C_4H_6O_3$ anhidridă acetică. **Test de evaluare:** 5.5*. a) C_4H_9Br.

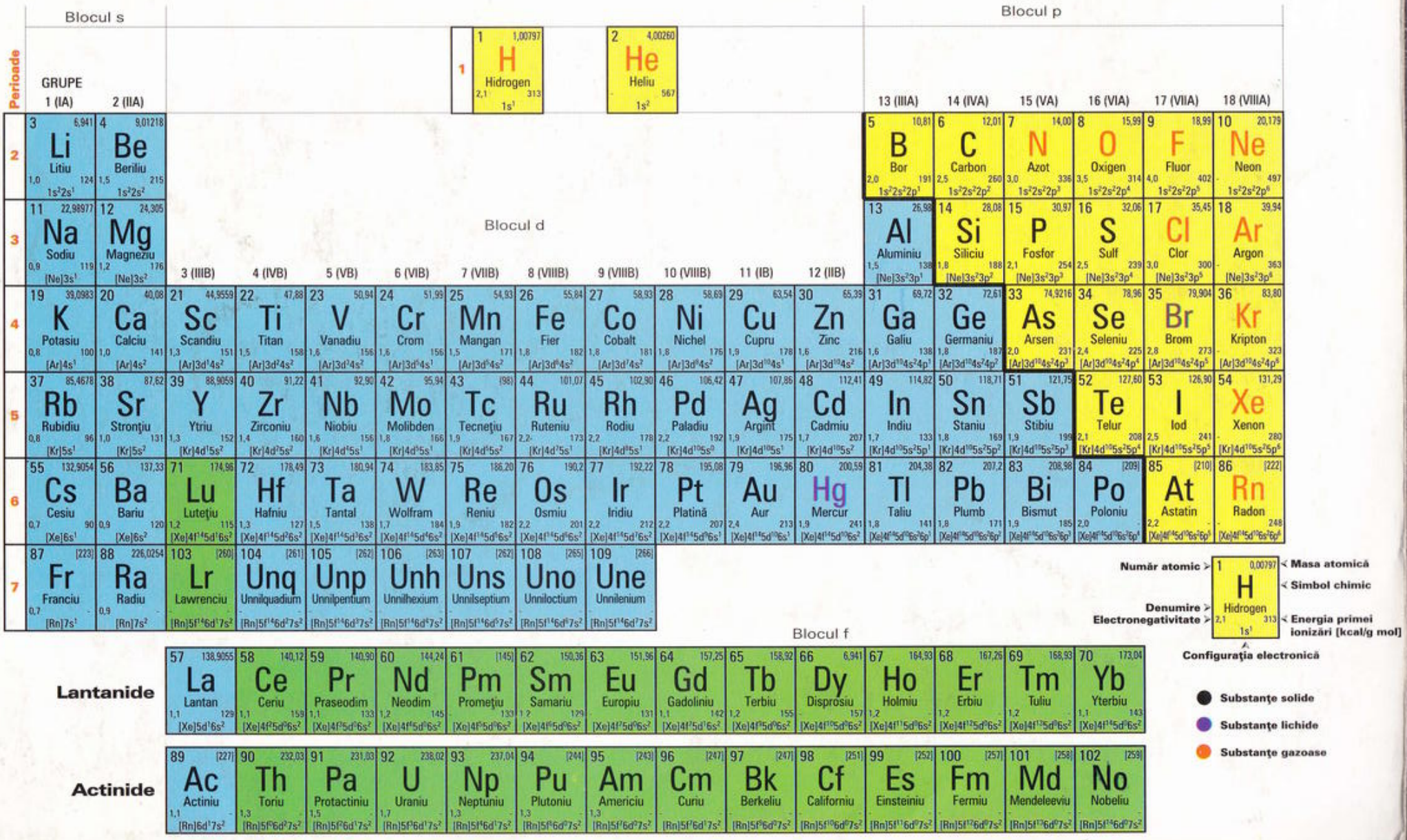
Capitolul 5. **5.1.** 11. a) $C_{10}H_{19}O_4N_3$. **Test de evaluare:** 1.1.* c) 800 g. 2.2.* d) 26,52%. **5.3.** 3. a) 15%; b) 8,27%. 4. 80%. 5. 13,33% glucoză; 6,66% fructoză; 1,62% glucoză; 0,81% fructoză. 6. A. 7. A. **5.4.** 3. a) 2:5; b) 1,8% glucoză, 8,55% zaharoză. 4. a) 2:2:500; b) 3:1. 5. C. 6. a) 3618 g; b) 24,6 L. 8. 4 moli; 32,8 L. 9. 1857,6 kg. 12. a) 1:0,35; b) 874,8 kg; c) 1220 kg. 13. a) 1152 kg; b) 408 kg. **Test de evaluare:** 4.4*. a) 243,75 kg; b) 115,35 kg.

Exerciţii recapitulative. 4. 0,2 moli; 0,5 moli; 0,166 moli, 0,1428 moli. 5. b) 49,32 g. 7. B). 12. d) 692 kg. 13. b) $C_6H_3N_3O_7$; c) 31,44% C, 1,31% H, 18,34% N, 48,9% O; e) 5,7 m^3. 15. 49,2 L. 17. c) $C_9H_{10}O_2$, 21,33%. **Test de evaluare 1.** 3,3*. 5:1. **Test de evaluare 2.** 3*. c) 1100 g.

Bibliografie

1. Nenițescu, C.D. Chimie organică vol. I şi II. Ediția a VIII-a, Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1980.
2. Hendrickson, J.B., Cram, D.J., Hamomond, G.S., Chimie organică, Editura Ştiințifică şi Enciclopedică, 1976.
3. Cornea, F., Chimie organică, Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1983.
4. Avram, M., Chimie organică, vol. I, II, Bucureşti, Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1983.
5. Blaga, A., Popescu, M., Stroescu, M., Tehnologie chimică generală şi procese tip, Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1983.
6. Petrovanu, M., Herşcovici, M., Istoria chimiei, Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1967.
7. Albu, C. Brezeanu, M., Mică enciclopedie de chimie, Bucureşti, Editura Enciclopedică Română, 1974.
8. Academia Republicii Socialiste România, Secția de ştiințe chimice, Colectivul de nomenclatură chimică, Nomenclatură chimică organică, Bucureşti, Editura Republicii Socialiste România, 1986.
9. Cojocaru, L., Hâncu, D., Teste grilă de chimie organică, derivați monovalenți, Editura Fast Print, 1998.
10. Ciocic, A., Vlăsceanu, N., Lucrări practice de chimie organică pentru liceu, Craiova, Ed. Scrisul Românesc, 1983.
11. Roşca, S., Introducere în chimia organică, Bucureşti, Editura Fast Print, 1997.
12. Baciu, I., Ursea, L., Chimie organică, Îndreptar de laborator pentru liceu, Bucureşti, Editura Conviocarb, 1994.
13. L.I. Ciplea, Al. Ciplea, Poluarea mediului ambiant, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.
14. Cercasov, C., Baciu, I., Ciobanu, A., Nicolae, A., Popa, E., Zăvoianu, D., Chimie organică pentru perfecționarea profesorilor, Editura Universității din Bucureşti, 2000.
15. Cuiban, F., Bolocan, I., Barbu, H., Chimie organică modernă, Editura Universității din Ploieşti, 2004.
16. Rosetti - Colțoiu M., Mitrea N., Biochimie, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1985.
17. Mohora, M, Biochimie medicală, Editura Niculescu, Bucureşti, 2004.

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR



ISBN (10) 973-7680-07-3
ISBN (13) 978-973-7680-07-5